

**Mesostrukturierung von verschiedenen
Übergangsmetalloxiden mittels ionogener
Blockcopolymertemplate**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für

Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Carina Bojer

geboren in Pegnitz

Bayreuth

2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2014 bis November 2017 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 28.11.2017

Zulassung durch die Promotionskommission: 13.12.2017

Wissenschaftliches Kolloquium: 25.07.2018

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Peiffer

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu	(Gutachter)
JProf. Dr. Mirijam Zobel	(Gutachterin)
Prof. Dr. Andreas Greiner	(Vorsitz)
JProf. Dr. Anna Schenk	

*Wir müssen unbedingt Raum für Zweifel lassen,
sonst gibt es keinen Fortschritt, kein Dazulernen.
Man kann nichts Neues herausfinden, wenn man
nicht vorher eine Frage stellt. Und um zu fragen be-
darf es des Zweifels.*

Richard Feynman

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	vii
Zusammenfassung	1
Summary.....	3
1 Einleitung.....	5
1.1 Nanotechnologie	5
1.2 Der Weg zu mesostrukturierten Metalloxiden	7
1.2.1 Mesotechnologie.....	7
1.2.2 Supramolekulare Organische Template.....	10
1.2.3 Nanoskopische Bausteine	13
1.2.4 Kontrollierte Templatentfernung	15
1.3 Photochemische Detoxifizierung	16
1.3.1 Schadstoffbelastung in Krankenhausabwässern	16
1.3.2 Grundlagen der Photokatalyse	17
1.3.3 Goldverstärkte Photokatalyse	18
2 Synopsis.....	19
2.1 Motivation	19
2.2 Mesostrukturierte Molybdänverbindungen	21
2.3 Mesostrukturiertes ZnO	23
2.4 Mesostrukturiertes ZnO mit Gold-Nanopartikeln.....	25
3 Publikationen und Manuskripte.....	29
4 Publikationsliste	35
5 Literaturverzeichnis	37
Danksagung	43
Anhang.....	45
Anhang A.1	45
Anhang A.2	61
Anhang A.3	77
(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen	97

Abkürzungsverzeichnis

In diesem Verzeichnis nicht aufgeführt sind:

- SI-Einheiten, deren Symbole sowie Zeichen und Kürzel aus chemischen und mathematischen Formeln
- Im DUDEN zu findende Abkürzungen

EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
min	Minute
nm	Nanometer
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
p	Druck
PXRD	Pulverröntgenbeugung
REM	Rasterelektronenmikroskop
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
°C	Grad Celsius

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mesostrukturierte Komposite und Übergangsmetalloxide auf Basis von eindimensionalen polyelektrolytischen Templaten herzustellen und in verschiedenen katalytischen Anwendungen zu testen. Zum einen wurden refraktäre, mesostrukturierte Molybdänverbindungen durch einen Umweg über das Boudouard-Gleichgewicht hergestellt. Zum anderen wurden sowohl ZnO-Nanopartikel als auch ZnO- und Gold-Nanopartikel simultan durch geladene Zylinderbürsten mesostrukturiert. Die daraus resultierenden ZnO-Nanotubes und ZnO/Gold-Nanodrähte wurden in der photochemischen Detoxifizierung von Problemabwässern eingesetzt. Allen hergestellten Systemen liegen ionogene Diblockcopolymere, die Zylindermizellen ausbilden, zugrunde.

Die Mesostrukturierung von refraktären Molybdänverbindungen wie Oxiden, Nitriden oder Carbiden wurde bisher, wegen der thermischen Labilität der oxidischen Vorstufen nur wenig untersucht. In dieser Arbeit gelang es, einen Ammoniumdimolybdat-Precursor durch ein ionogenes Blockcopolymer zu strukturieren. Unter Zuhilfenahme des Boudouard-Gleichgewichts wurde mesostrukturiertes MoO₂, dass im Gegensatz zu MoO₃ keinen nennenswerten Dampfdruck hat, synthetisiert. Das bringt den Vorteil, dass die Mesostruktur nicht durch zu schnelle Ostwaldreifung zerstört wird. Ausgehend von MoO₂ wurde dann durch geschickte Wahl der Temperatur und Atmosphäre mesostrukturiertes MoO₃, MoN und MoC/C hergestellt.

Ein weiterer Ansatz war die Synthese von mesostrukturierten Kompositen und Übergangsmetalloxiden über die sogenannte kolloidale Route. Dabei wurden ZnO-Nanopartikel hergestellt, die anschließend über ein geladenes Diblockcopolymer strukturiert wurden. Nach der Templatentfernung wurde Ciprofloxacin, ein häufig verwendetes Antibiotikum unter Verwendung von sichtbarem Licht photokatalytisch mit den hergestellten ZnO-Nanotubes abgebaut. Der Abbau verlief aufgrund des für Krankenhausabwasser typischen pH-Wertes von 8 und der somit negativen Oberflächenladung von Ciprofloxacin besser mit ZnO (positive Oberflächenladung bei pH = 8) als mit einem Degussa P25 Standardkatalysator (negative Oberflächenladung bei pH = 8). Dies ist auf die bessere Wechselwirkung zwischen Schadstoff und Katalysator zurückzuführen.

Dieses Übergangsmetalloxid-System wurde in Bezug auf die photokatalytische Abwasserreinigung durch Kombination von ZnO-Nanopartikeln mit Gold-Nanopartikeln weiter verbessert. Es gelang, zwei Sorten an Nanopartikeln simultan zu strukturieren. Goldsäure wurde *in situ* an den Polymerbürsten zu Gold reduziert und ZnO-Nanopartikel wurden anschließend zugegeben. Durch die Verwendung von Gold-Nanopartikeln wurde ein größerer Anteil des sichtbaren Lichtes ausgenutzt. Somit wurde der photokatalytische Abbau von Ciprofloxacin mit dem ZnO/Gold-Nanokomposit im Vergleich zu ZnO-Nanotubes nochmals verbessert.

Diese Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Die detaillierten Ergebnisse werden in den angefügten Publikationen näher beschrieben.

Summary

The aim of this work was the preparation of mesostructured composites and transition metal oxides based on one-dimensional polyelectrolytic templates for catalytic applications. On the one hand refractory, mesostructured molybdenum containing compounds were synthesized using the Boudouard equilibrium. On the other hand, neat ZnO-nanoparticles and ZnO- combined with gold-nanoparticles were mesostructured using cationic cylindrical polymer brushes. The resulting ZnO-nanotubes and ZnO/gold-nanowires were used in photocatalytic detoxification of wastewater. All synthesized systems are based on ionic diblock copolymers with the ability to form cylindrical micelles.

Mesostructuring of refractory molybdenum containing compounds such as oxides, nitrides or carbides has so far been nearly unexplored due to the thermal lability of the oxidic precursors. In this work structuring of an ammonium dimolybdate precursor via an ionic block copolymer was possible. Using the Boudouard equilibrium, mesostructured MoO₂, with nearly no appreciable vapor pressure compared to MoO₃ was synthesized. The advantage was the preservation of the mesostructure by minimizing Ostwald ripening. Starting from MoO₂ mesostructured MoO₃, MoN and MoC/C were prepared by judicious choice of temperature and atmosphere.

Another approach was the synthesis of mesostructured composites and transition metal oxides using the so-called colloidal route. ZnO-nanoparticles were prepared and structured via a cationic Diblock copolymer template. After template removal, ciprofloxacin, a commonly used antibiotic, was photocatalytically degraded using visible light and ZnO-nanotubes as a catalyst. Degradation was faster using ZnO (positive surface charge at pH = 8) than the established Degussa P25 catalyst (negative surface charge at pH = 8) due to the typical hospital sewage pH of 8 and the negative surface charge of ciprofloxacin. This is due the better interaction between pollutant and catalyst.

The transition metal oxide system was further improved in terms of photocatalytic wastewater treatment by combining ZnO-nanoparticles with gold-nanoparticles. It was possible to obtain two kinds of nanoparticle structures at the same time. Chloroauric acid was reduced to gold *in situ* in the presence of the polymer template. Subsequently

Summary

ZnO-nanoparticles were added. Using gold-nanoparticles a larger amount of the visible light was exploited. Thus, the photocatalytic degradation of ciprofloxacin with the ZnO/gold nanocomposite was further improved compared to neat ZnO-nanotubes.

This work is a cumulative dissertation describing the results explicitly in the attached publications.

1 Einleitung

1.1 Nanotechnologie

Der Begriff „Nanotechnologie“ bezeichnet laut dem deutschen Verband der Nanotechnologie und der Internationalen Standardisierungs-Organisation ISO: „Das Verständnis und die Kontrolle von Substanzen oder Prozessen auf der Nanoebene, die typischerweise, aber nicht ausschließlich, in einer oder mehreren Dimensionen unterhalb von 100 Nanometern liegen und durch ihre größenabhängigen Effekte in der Regel neue Anwendungen hervorbringen.“ und „Die Nutzung von Eigenschaften nanoskaliger Materialien, die sich von den Eigenschaften einzelner Atome, Moleküle und Bulk-Materialien unterscheiden und dadurch verbesserte Materialien, Anwendungen und Systeme erzeugen, die diese neuen Eigenschaften anwenden.“^[1]

Der berühmte Ausspruch des Physikers Philips Feynman „There is plenty room at the bottom“ 1959 sollte die Anfänge der Nanotechnologie einläuten.^[2] Aber was ist Nanotechnologie? Unter Nanotechnologie fallen Materialien die in einer oder mehreren Dimensionen unterhalb von 100 nm liegen.^[3] Diese nanoskaligen Materialien sind aus sehr vielen Bereichen wie der Medizin, Kosmetik, Raumfahrt etc. nicht mehr wegzudenken, da durch die geringe Größe der Teilchen auch die Eigenschaften anders als beim bulk-Material sind. Die physikalischen Gesetze gelten nicht mehr und es müssen die quantenphysikalischen Gesetze betrachtet werden. So können magnetische, elektrische und optische Eigenschaften vollkommen verändert sein.^[4] Das wohl populärste Beispiel für die veränderten optischen Eigenschaften sind Gold-Nanopartikel, die anstatt der typisch goldenen Farbe z.B. lila oder blau erscheinen.^[5] TiO₂ ist in fast jeder weißen Wandfarbe enthalten und lässt Wände sehr weiß aussehen. Betrachtet man nun aber Sonnencremes mit TiO₂-Nanopartikeln, so wird das UV-Licht von den Nanopartikeln absorbiert, aber die Creme ist auf der Haut transparent.^[6] Dieses und viele weitere Beispiele zeigen die vielfältigen Anwendungen die durch die Miniaturisierung in den Nanobereich entstehen können bzw. konnten. Abgesehen von den veränderten Eigenschaften spielen bei Nanomaterialien Oberflächeneffekte eine sehr große Rolle. Je kleiner die Teilchen, desto größer ist ihre Oberfläche im Verhältnis zum Volumen bzw. der Masse (Abb. 1).^[7] Dies rückt Nanomaterialien vor allem im Feld der heterogenen Kata-

lyse in den Vordergrund. Bei der heterogenen Katalyse findet die katalytische Umsetzung des Stoffes an der Oberfläche des Katalysators statt. Das heißt je größer die Oberfläche ist desto effizienter sollte der Katalysator arbeiten.^[7,8] Die meisten industriell genutzten heterogenen Katalysatoren sind Feststoffe mit einer hohen Oberfläche, auf der die aktive Spezies, die im Bereich zwischen einem und 20 nm Größe liegt, aufgebracht ist.^[9,10]

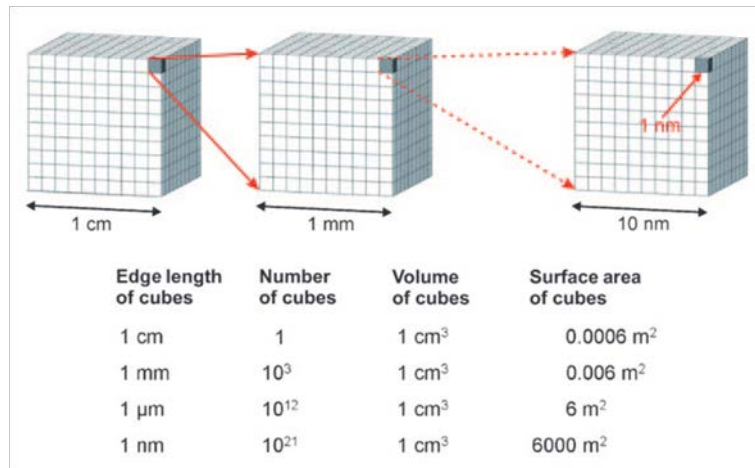


Abbildung 1: Oberfläche von Nanopartikeln: ein einfaches Modell.^[7]

Die Miniaturisierung in den Nanometerbereich bringt aber auch Risiken mit sich. Bedingt durch die geringe Größe der Teilchen können diese in nahezu jeden Bereich des Körpers, z.B. über die Atemwege, eindringen und dort potentiell Schaden anrichten.^[11,12] Es gibt nicht nur gesundheitliche Bedenken, auch die Handhabung dieser Materialien in industriellen Prozessen stellt ein Problem dar. So ist etwa die Abtrennung von einem Nanokatalysator in einer flüssigen Phase sehr aufwändig.^[13] Ein Weg aus diesem Dilemma könnte die Mesotechnologie sein.

1.2 Der Weg zu mesostrukturierten Metalloxiden

In diesem Abschnitt wird eine allgemeine Route zur templatgestützten Synthese von mesostrukturierten Metalloxiden genauer betrachtet. Zunächst wird auf die Notwendigkeit von mesostrukturierten Materialien eingegangen, gefolgt von einer Synthesestrategie von der Wahl des Templates bis zur Entfernung des Templates und der dabei zu beachtenden Besonderheiten.

1.2.1 Mesotechnologie

Nach IUPAC werden unter „meso“ (griechisch: zwischen) poröse Materialien mit Porengrößen zwischen 2 und 50 nm, also zwischen Mikroporen und Makroporen (Abb. 2) zusammengefasst.^[14–16] Während sich die mittlerweile sehr gut erforschte Nanotechnologie mit Bausteinen unter 2 nm als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts entwickelt hat, wurde der Mesotechnologie noch relativ wenig Aufmerksamkeit geschenkt.^[17] Dabei könnte die Mesotechnologie als Brücke zwischen Nanotechnologie (Porengröße < 2 nm) und makroskopischer Welt (Porengröße > 50 nm) dienen.

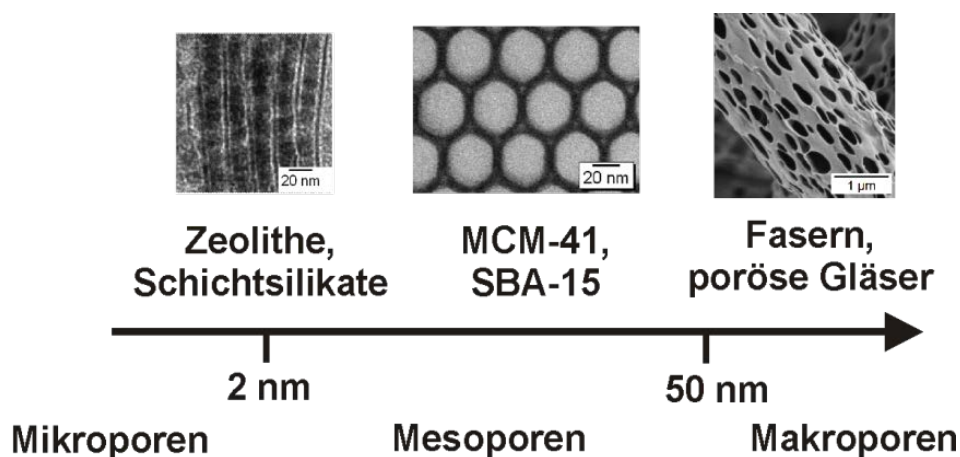


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Mikroporen (Hectorit mit Nanopartikeln in den Zwischenschichten), Mesoporen (Mesoporöses Molybdänoxycarbid/Kohlenstoff Nanokomposit^[18]) und Makroporösen Fasern (PLA-Fasern).

Im Sonderforschungsbereich 840 „Von partikulären Nanosystemen zur Mesostrukturierung“ wurde definiert: „Mesotechnologie bedeutet dabei das gezielte Zusammensetzen von nanostrukturierten Einzelbausteinen zu Funktionselementen, die Abmessungen im Bereich von 100 nm bis zu wenigen µm haben und für bestimmte Anwendungen maß-

geschneidert sind.“ (Abb. 3).^[19] So können durch gezielte Aggregation von nanoskopischen Baueinheiten die einzigartigen Eigenschaften aus der Nanotechnologie genutzt werden, aber die Risiken, die mit der geringen Größe der Bausteine einhergehen, umgangen werden.^[20]

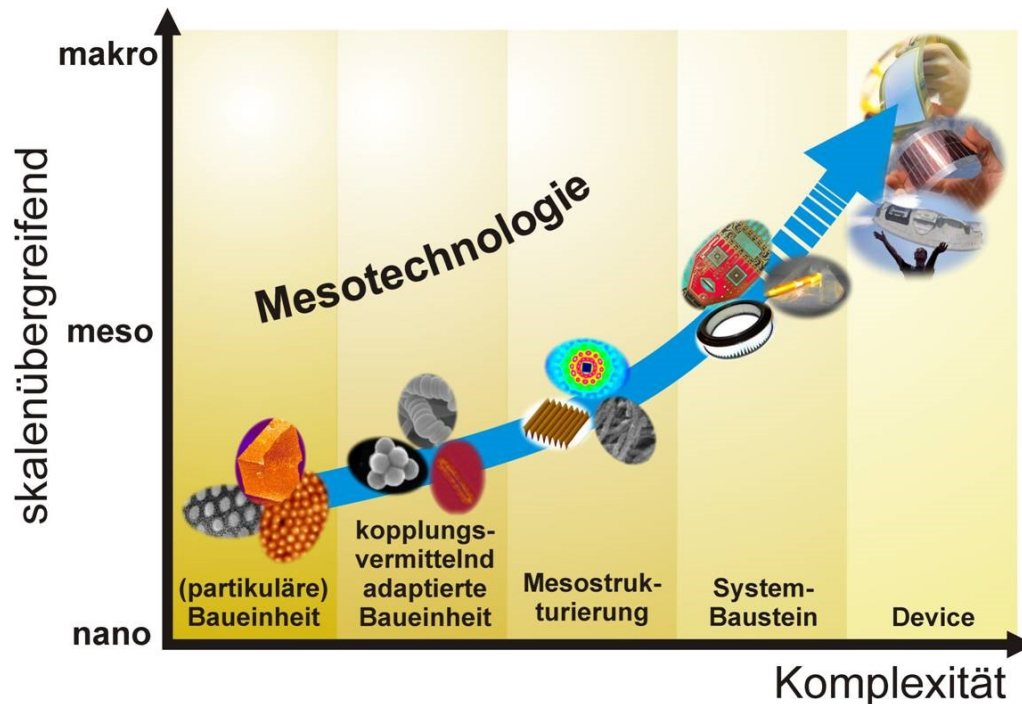


Abbildung 3: Emergente, „meso-immanente“ Materialeigenschaften als Wegbereiter für neue Technologien.^[19]

Die Kontrolle der Größe und Morphologie und die dadurch bessere Handhabung, sowie die offenen Porenkanäle und die hohe thermische und chemische Stabilität empfehlen mesostrukturierte Materialien für viele Anwendungen wie Superkapazitorer, Sensoren und Katalysatoren.^[21,22]

Eine weitere Einteilung, unabhängig von der Porengröße, ist die Differenzierung zwischen den Bausteinen der porösen Materialien in rein organische bzw. rein anorganische oder organisch-anorganische Hybridmaterialien. Da im Rahmen dieser Dissertation organisch-anorganische Hybridmaterialien synthetisiert wurden, wird das Hauptaugenmerk auf die Entstehung von eben dieser Materialklasse gelegt. Die Herstellung der synthetisierten Hybridmaterialien folgt einem bottom-up Prozess (Abb. 4), d.h. molekulare Precursor oder nanoskopische Bausteine werden direkt zu Partikeln, Fasern, Be-

schichtungen, Schäumen oder Monolithen angeordnet.^[23] Diese entstandenen Bausteine können in Kombination mit oberflächenaktiven Molekülen zu komplexen Strukturen in verschiedenen Größenbereichen mit verschiedenen Zusammensetzungen, Funktionalitäten und Morphologien maßgeschneidert werden.^[24] Im Gegensatz zu dem dazu konkurrierenden top-down Prozess, wie der Lithographie oder dem Mahlen, ist der bottom-up Ansatz kostengünstiger und meist besser reproduzierbar.^[25]

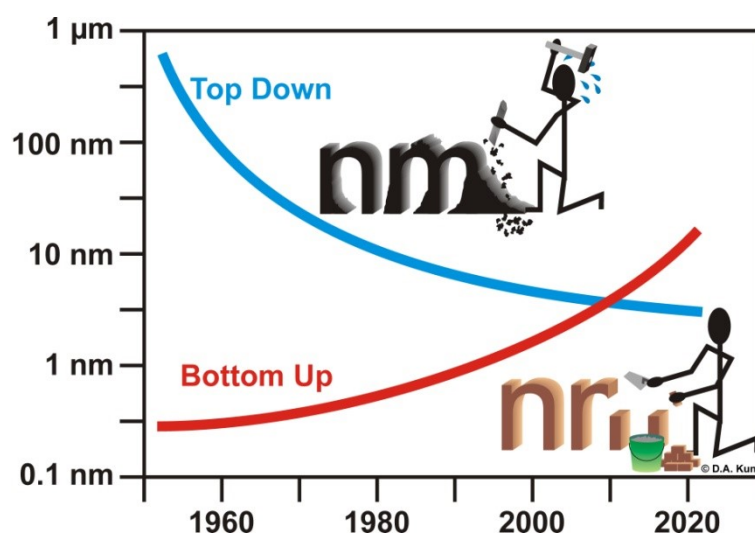


Abbildung 4: Entwicklungsverlauf der Synthesestrategien zum Erhalt von Nanomaterialien mit der Zeit. Der Kurvenschnittpunkt deutet auf eine Synergie zwischen der Top Down Herangehensweise und der Bottom Up Technik hin.^[26]

Mit der Synthese von MCM-41, einem mesoporösen Molekularsieb (benannt nach der Firma Mobil Composition of Matters) durch Selbstanordnung mittels oberflächenaktiver Moleküle wurde 1992 ein Grundstein im Bereich der Synthese von mesoporösen Materialien durch strukturdirigierende Agentien gelegt.^[27] Das Ausnutzen von supramolekularen Templaten zur Herstellung von mesoporösen Materialien ist bis heute ein etablierter Prozess in der Templatchemie und so konnten unter anderem mesostrukturierte Übergangsmetalloxide, Metalloxide, Metallsulfide und Metallphosphate hergestellt werden.^[3,16]

1.2.2 Supramolekulare organische Template

Die Herstellung von mesostrukturierten Verbindungen durch Templatierung kann grob in drei Schritte eingeteilt werden: Die Herstellung des Templates, das Einbringen des anorganischen Precursors und die Templatentfernung.^[28] Die erfolgversprechendsten Ansätze zur Synthese von mesostrukturierten Hybridmaterialien nutzen als organische Komponente strukturdirigierende Agentien die als Template fungieren. Im weitesten Sinne wird unter einem Templat eine Art Schablone oder Vorlage verstanden. Im Bereich der Nanotechnologie dient das Templat zur Generierung des Hohlraums, der dann nach erfolgreicher Entfernung des Templats zugänglich gemacht wird.^[29]

Template können abhängig von ihrem physikalischen Zustand in weiche und harte Template eingeteilt werden. Die Zuhilfenahme von harten Templaten wie Aluminiumoxid-Membranen oder poröses Silica wird auch als Nanocasting oder Exotemplatierung bezeichnet.^[30,31] Alle organischen Stoffe zählen zur Kategorie der weichen Template und können sowohl zur dauerhaften Stabilisierung der Struktur dienen als auch nach der Stabilisierung des anorganischen Precursors, z.B. durch Calcinierung, entfernt werden. Als weiche Template können verschiedene strukturdirigierende Agentien dienen.^[21] Die einfachste Form sind Tenside. Tenside bestehen generell aus einer polaren Kopfgruppe (hydrophil) und einem unpolaren Schwanz (hydrophob), der aus Kohlenwasserstoffen besteht. Wird ein für einen Bereich selektives Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, gewählt, versuchen diese Moleküle durch Selbstanordnung einen energetischen Kompromiss aus den sterischen Ansprüchen der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten und den repulsiven Wechselwirkungen der hydrophilen Kopfgruppen zu bilden. Im einfachsten Fall von einer Wasser-Luft-Grenzfläche werden sich die Moleküle an der Oberfläche anordnen, sodass sich der hydrophile Teil zum Lösungsmittel und der hydrophobe Teil an der Oberfläche ausrichten. Wird die Konzentration weiter erhöht, so bilden sich nach vollständiger Belegung der Oberfläche sogenannte Mizellen aus, d.h. die kritische Mizellbildungskonzentration ist überschritten. Je nach Konzentration des Tensids und Faktoren wie Lösungsmittel, Salzkonzentration oder Temperatur können so verschiedene mizellare Strukturen, wie Sphären oder Zylinder, ausgebildet werden.^[3,22]

Neben Tensiden haben sich im Bereich der strukturdirigierenden Agentien amphiphile (griechisch: amphi: auf beiden Seiten, philos: liebend) Blockcopolymere etabliert.^[32]

Blockcopolymere bestehen aus einem Block A, der kovalent mit einem Block B verbunden ist. Wählt man hier „beide Seiten“, einen hydrophoben Block A und einen hydrophilen Block B, verhalten sich diese Blockcopolymere in Lösung analog zu den Tensiden.^[33,34] Das Besondere an amphiphilen Blockcopolymeren ist, dass diese aufgrund der Unmischbarkeit beider Blöcke auch im bulk in A- und B-reiche Domänen mikrophasenseparieren.^[35] Dabei ist die Größe der Domänen und die daraus abgeleitete Morphologie von Parametern wie dem Polymerisationsgrad ($N = N_A + N_B$), dem Molekulargewicht, der Zusammensetzung ($f_A = N_A/N$) und dem Flory-Huggins-Parameter (χ_{AB}) abhängig. Die Größe der Mikrodomänen ist über das Molekulargewicht typischerweise zwischen 10 und 200 nm einstellbar. Der Flory-Huggins-Parameter gibt Aufschluss über die Mischbarkeit der verschiedenen Blöcke. Um die Morphologie besser einzustellen, wurde über den Flory-Huggins-Parameter und der Zusammensetzung ein Phasendiagramm erstellt (Abb. 5).^[36] So werden gezielt durch Variation der Zusammensetzung sphärische Mikrodomänen (BCC), hexagonal geordnete Zylinder (HEX) und gyroidale oder lamellare (LAM) Mesophasen realisiert.^[36–38]

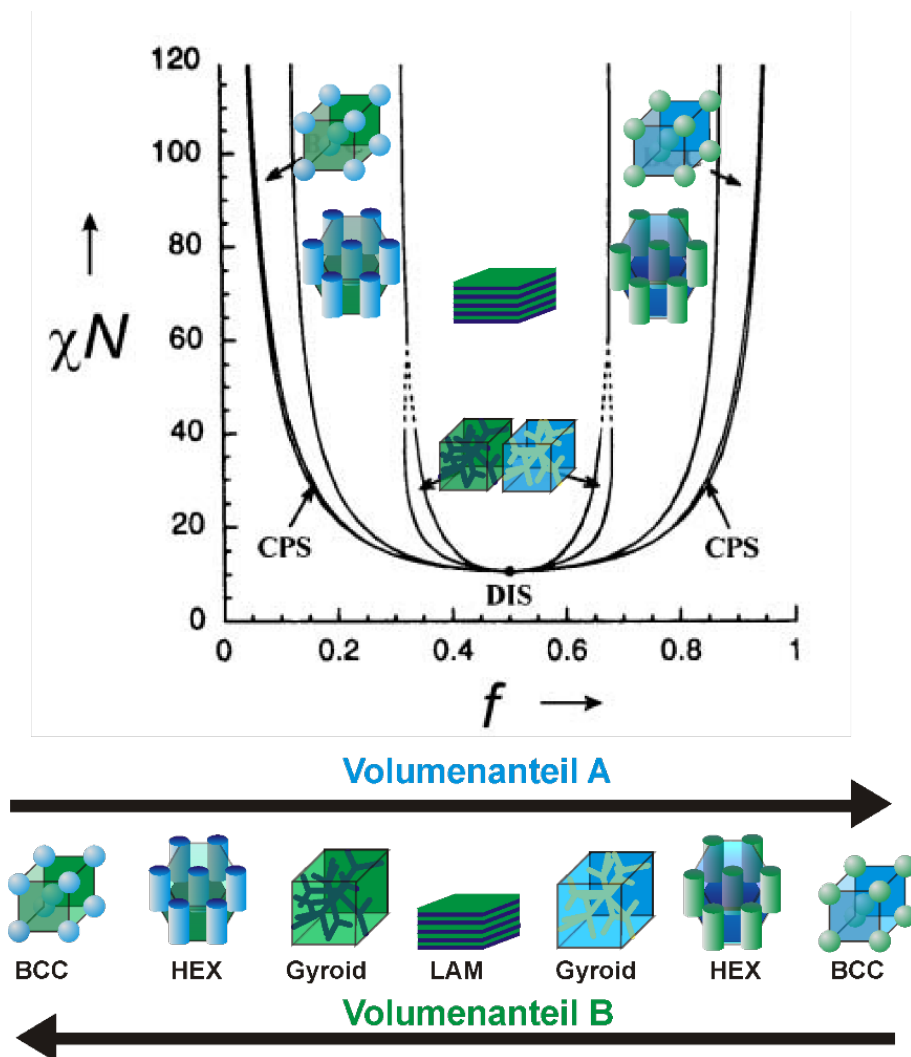


Abbildung 5: Mögliche Morphologien eines Diblockcopolymers in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Blöcke (unten) und das Phasendiagramm für Polybutadien-*b*-Poly(2-Vinylpyridin) (oben).

Bei geschickter Wahl des Blockcopolymers kann anschließend die Volumenstruktur z.B. durch Vernetzung des Blocks, der als Kern der hexagonalen Zylinder dient, eingefroren werden. Es resultieren zylindrische Mizellen, die wieder in Lösung überführt werden können.^[33]

Strukturdirigierende Agentien werden in anionische, kationische und nicht ionische oberflächenaktive Stoffen unterteilt. Bei der Mesostrukturierung von nanoskopischen Bausteinen werden gerne die gegenüber den Wasserstoffbrückenbindungen relativ starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Komponente und dem organischen Templat ausgenutzt. Aus diesem Grund wurden ionisierbare amphip-

hile Blockcopolymere wie Polybutadien-*b*-Poly(2-Vinylpyridin) (Abb. 6) verwendet. Im Sauren liegt die tertiäre Aminogruppe protoniert vor. Eine pH-unabhängige Ladung kann durch einfache Methylierung der tertiären Aminogruppe realisiert werden.

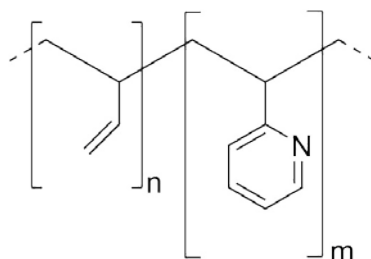


Abbildung 6: Strukturformel von Polybutadien-*b*-Poly(2-Vinylpyridin).

Um abschließend ein stabiles Hybridmaterial durch elektrostatische Wechselwirkungen der nanoskopischen anorganischen Bausteine und des entgegengesetzt geladenen organischen Templats zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn das Templat unabhängig vom Lösungsmittel bzw. anderen Einflüssen wie Temperatur oder pH-Wert in der gewünschten Morphologie bleibt. Eine Lösung ist das Einfrieren der gewünschten, hexagonalen Mesophase im bulk. Dafür wird Polybutadien, welches als Kern dient, als vernetzbarer Block gewählt und kernquervernetzt. Somit wurde ein Templat gewählt, das eine von Umweltfaktoren unabhängige hexagonale Mesostruktur hervorbringt und über den ganzen pH-Bereich positiv geladen ist.

1.2.3 Nanoskopische Bausteine

Der Ursprung der supramolekularen Chemie ist in den 1980ern zu finden. Der Fokus lag auf den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und findet unter anderem Anwendung in der Wirt-Gast Chemie und der Selbstassemblierung.^[39] Es muss zwingend eine günstige Wechselwirkung zwischen dem Templat und den nanoskopischen Bausteinen vorliegen, da es sonst zu einer Phasentrennung kommen würde.^[29]

Die Selbstassemblierung von nanoskopischen Bausteinen wie Metallalkoxiden oder Iso- bzw. Heteropolysäuren durch weiche Template kann generell durch verschiedene Reaktionsschritte beschrieben werden: Hydrolyse der metall-organischen Salze, Kondensation der Metallionen und Selbstassemblierung des Templats. Probleme hierbei sind vor allem die hohe Reaktivität der Übergangsmetalloxide in Bezug auf Hydrolyse und Kon-

condensation und die dadurch unkontrollierte Phasenseparation von anorganischem Precursor und organischem Templat.^[3,40,41] Deshalb ist es wichtig, dass der Precursor in der Lage ist, Polyanionen bzw. Polykationen auszubilden, die dann in den rigiden Wänden kondensieren.

Werden als anorganischer Precursor monodisperse Nanopartikel verwendet, wird generell wie folgt vorgegangen: Synthese der monodispersen Nanopartikel, Mischen des organischen Templates mit den Nanopartikeln, die Anordnung der Nanopartikel durch das Templat und die Templatentfernung (Abb. 7). So können durch templatgesteuerte Sol-Gel Synthese auf verschiedene Arten unter anderem Metalloxid-Nanodrähte oder Nanotubes hergestellt werden.^[30,42]

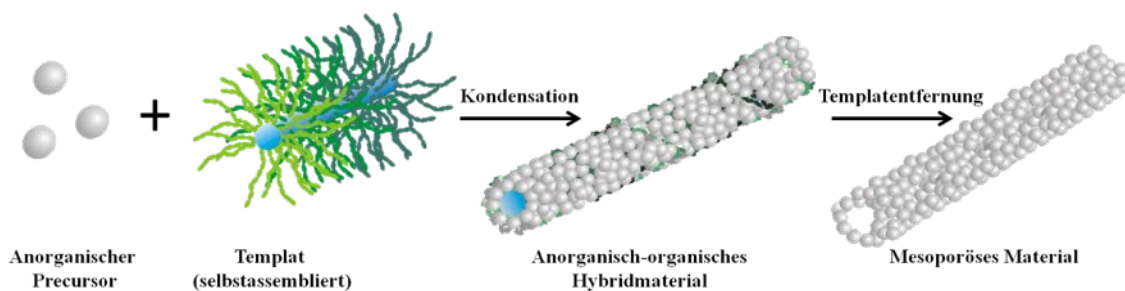


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Entstehung von mesoporösen Materialien durch einen anorganischen Precursor mittels eines Templates.

Für die Herstellung von mesoporösen Systemen durch nanoskopische Bausteine und supramolekulare Template müssen die Ausbildung des Templates und die Fähigkeit des Precursors, zu kondensieren, um thermisch stabile Strukturen zu erhalten, gegeben sein. Des Weiteren muss das System redoxstabil sein, da sonst während der Reduktion und Reoxidation des Gerüsts die Mesostruktur kollabiert. Nur dann kann eine anschließende Templatentfernung unter Erhalt der Mesostruktur realisiert werden.^[29,43,44]

1.2.4 Kontrollierte Templatentfernung

Nach erfolgreicher Strukturierung folgt im letzten Schritt die Templatentfernung. Die Möglichkeiten zur Templatentfernung sind sehr vielfältig und reichen von Extraktion in sauren, alkoholischen Lösungen, Mikrowellenbestrahlung, UV-Bestrahlung, chemischer Spaltung des Templats bis hin zu der Pyrolyse des Templats.^[45,46] Aber warum ist eine Templatentfernung überhaupt nötig?

Oftmals kann die Katalyse erst bei hohen Temperaturen und/oder Drücken effizient betrieben werden, wie bei der Methanolsynthese ($T = 200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{-}100\text{ bar}$).^[47] Das organische Templat ist bei hohen Temperaturen nicht mehr stabil und wird zersetzt. Aus diesem Grund ist für bestimmte katalytische Fragestellungen eine vorherige Templatentfernung unabdingbar. In der Regel kann diese Templatentfernung restlos durch Calcinierung an Luft erfolgen. Es gibt aber auch Verbindungen wie MoO_3 , die einen sehr hohen Dampfdruck besitzen. Durch diesen Dampfdruck kann die durch das Templat vorgegebene Struktur nicht immer erhalten werden, da es durch zu schnelle Ostwald-Reifung zur Zerstörung der vorgegebenen Struktur kommen kann. Ein Ausweg wurde von Wiesner et.al. durch die CASH-Methode (combined assembly of soft and hard) gefunden.^[48] Dabei wird ein Zwischenschritt eingebaut, bei dem erst eine Temperaturbehandlung unter Argon durchgeführt wird. Dieser Schritt dient zur Kondensation des anorganischen Precursors und es entsteht ein Gerüst aus rigidem Kohlenstoff, das bei anschließender Templatentfernung an Luft die Struktur stabilisieren soll. Ist der Dampfdruck des Oxides allerdings zu hoch, reicht diese Stabilisierung nicht aus um am Ende eine intakte Mesostruktur zu erhalten.

Eine weitere Variante ist ein „Umweg“ über Verbindungen mit geringerem Dampfdruck, an dem Beispiel von MoO_3 wäre es MoO_2 . Da im Temperaturbereich, in dem das Templat vollständig entfernt werden kann (ca. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), MoO_3 die thermodynamisch stabile Verbindung ist, kann MoO_2 nur hergestellt werden, wenn der Sauerstoffpartialdruck richtig eingestellt wird. Der Sauerstoffpartialdruck kann durch sogenannte Ellingham-Diagramme bestimmt werden: diese sagen voraus, bei welcher Temperatur und welchem Sauerstoffpartialdruck welche Verbindung bevorzugt entsteht.

1.3 Photochemische Detoxifizierung

In dieser Arbeit wurden sowohl mesostrukturiertes ZnO als auch eine Kombination aus mesostrukturiertem ZnO und Gold in der photochemischen Detoxifizierung von Krankenhausabwässern getestet. Im folgenden Abschnitt wird auf die Besonderheiten von Krankenhausabwässern, den photokatalytischen Abbau von Schadstoffen im Allgemeinen sowie die Vor- und Nachteile von Edelmetallen in der Photokatalyse näher eingegangen.

1.3.1 Schadstoffbelastung in Krankenhausabwässern

Selbst in Industrienationen gibt es immer noch Abwasserströme, die in kommunalen Abwasseranlagen nicht vollständig geklärt werden können. Neben Medikamentenrückständen, oder Abbauprodukten, die durch normale Haushalte ins Abwassersystem gelangen, stellen vor allem Krankenhausabwässer eine hohe Belastung mit persistenten Pharmazeutika dar. Dieses Problem wird durch den hohen Wasserverbrauch in Krankenhäusern, der zwischen 260-940 L pro Bett liegt, noch verstärkt. In den Abwässern konnten Antibiotikarückstände (z.B. Ciprofloxacin (Abb. 8) von bis zu $101 \mu\text{gL}^{-1}$) nachgewiesen werden. ^[49,50]

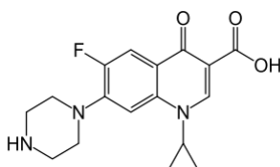
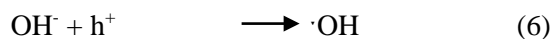
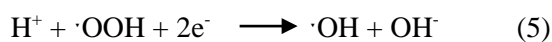
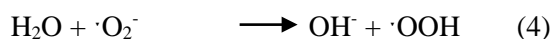
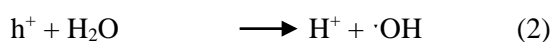
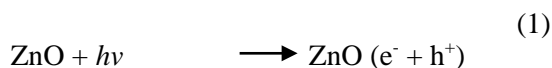


Abbildung 8: Ladungsneutrale Strukturformel von Ciprofloxacin.

Belastete Krankenhausabwässer müssen deshalb zwingend vorbehandelt werden, um die Kontamination durch Medikamente zu minimieren. Dabei wurde in der Literatur immer öfter die photochemische Detoxifizierung, besser bekannt unter Advanced Oxidation Process, erwähnt. ^[51–54] In diesem Prozess wird meist pyrogenes TiO_2 wie Degussa P25 von Evonik eingesetzt. P25 besteht aus Agglomeraten von Nanopartikeln und bildet ein makroporöses Gefüge aus. Es werden durch Bestrahlung mit UV- oder Sonnenlicht, das eine der reichlich vorhandenen erneuerbaren Energiequellen ist, *in situ* hochreaktive Radikale gebildet, die in der Lage sind, den Schadstoffabbau zu initiieren. ^[51,53,54]

1.3.2 Grundlagen der Photokatalyse

Die Photokatalyse mit Halbleiterkatalysatoren wie ZnO oder TiO₂ wird initiiert durch die Absorption von Photonen, die eine höhere Energie besitzen wie die Bandlückenenergie ($h\nu$) des Halbleiters. Dabei wird ein positives Loch (h^+) und ein Elektron (e^-) generiert (Gl. (1)). Diese Reaktion findet an der Oberfläche des Katalysators statt. Die Löcher können Wasser oxidieren und somit Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$) und Protonen (H^+) generieren (Gl. (2)). Außerdem können Superoxidradikale ($\cdot\text{O}_2^-$) durch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff durch Elektronen im Valenzband entstehen (Gl. (3)). Die $\cdot\text{O}_2^-$ Superoxidradikale können mit Wasser zu $\cdot\text{OH}$ und Peroxidradikalen reagieren ($\cdot\text{OOH}$) (Gl. (4)). H^+ reagiert mit Elektronen und $\cdot\text{OOH}$ und generiert $\cdot\text{OH}$ Radikale und OH^- Ionen (Gl. (5)), die wiederum mit h^+ $\cdot\text{OH}$ Radikale bilden (Gl. (6)).^[52,53,55,56]



Die entstandenen Hydroxylradikale sind starke, nicht selektive Oxidationsmittel die zu einem oxidativen Abbau der Schadstoffe führen.

Der photokatalytische Abbau von organischen Schadstoffen mit dem am häufigsten benutzten Halbleiter TiO₂ (Degussa P25) folgt dem Langmuir-Hinshelwood Ansatz (Gl. (7)).^[53,57,58]

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 KC}{1 + KC} \quad (7)$$

mit r : Anfangsgeschwindigkeit der Photooxidation, C : zeitabhängige Konzentration des Schadstoffes, t : Reaktionszeit und k_1 und K sind Konstante.

Wenn die Schadstoffkonzentration sehr gering ist ($KC \ll 1$) Gl. (7), kann die Gleichung wie folgt vereinfacht werden:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 KC = k' C \quad (8)$$

Gl. (8) kann auf Kinetiken erster Ordnung angewandt werden, wobei k' einer pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante entspricht, die mit folgender Gleichung bestimmt werden kann:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k' t \quad (9)$$

Sowohl ZnO als auch TiO₂ sind Halbleiter mit einer relativ großen Bandlücke von 3,37 eV für ZnO^[59] und 3,2 eV für TiO₂^[60] und deshalb können nur durch einen kleinen Bereich des Sonnenspektrums Elektron-Loch-Paare generiert werden. Bei hinreichender Resonanz ist der angeregte Zustand von Halbleitern in der Lage, adsorbierte Schadstoffe direkt reduktiv oder oxidativ abzubauen. Dabei sollten aber sowohl Oberflächeneffekte als auch die Azidität des Katalysators beachtet werden. Für TiO₂ konnte beim Abbau des anionischen Schadstoffes RED-3BA gezeigt werden, dass ein Abbau bei pH 4 effizienter ist als bei pH-Werten von 7 und 10, bei denen TiO₂ genau wie der Schadstoff negativ geladen ist.^[61]

1.3.3 Goldverstärkte Photokatalyse

Die Effizienz eines Photokatalysators hängt im Wesentlichen davon ab, wie viele Elektronen und Löcher generiert und für den Abbau genutzt werden können. Das heißt um die Effizienz eines Photokatalysators zu verbessern, muss die Rekombination von Elektronen und Löchern vermieden bzw. verhindert werden. Durch gezielten Einbau von Gold, Platin oder Silber können Elektronen und Löcher besser getrennt werden und somit eine bessere Abbaurate erzielt werden.^[62–64] Dabei ist der Gold- bzw. Silbergehalt ein wichtiger Parameter. So lassen Arbeiten darauf schließen, dass durch zu viel Gold bzw. Silber Rekombinationszentren für Elektronen und Löcher generiert werden.^[65] Außerdem wird die tatsächliche Menge an aktivem Katalysator durch das eingebrachte Gold verringert, was dazu führen kann, dass bei einem zu hohen Goldgehalt die Abbaurate noch geringer ist als mit dem Übergangsmetalloxid.

2 Synopsis

Trotz vieler etablierter Katalysatoren wird viel Zeit und Geld in die Entwicklung und/oder Verbesserung von Katalysatoren gesteckt. Mit fortschreitender Entwicklung der Gesellschaft und der Notwendigkeit, auf „grüne Chemie“ umzustellen, müssen manche Katalysatoren durch effizientere oder umweltfreundliche Materialien ausgetauscht werden oder neue Systeme integriert werden. Katalysatoren sollten nicht toxisch, umweltfreundlich und günstig in der Herstellung sein und dem bewährten Katalysator in Punkten Umsatz und Selektivität in Nichts nachstehen. Außerdem spielen Faktoren wie die Abtrennbarkeit des Katalysators, vor allem in der Fest-Flüssig-Katalyse, eine große Rolle, um die unkontrollierte Freisetzung der oft nanopartikulären Katalysatoren und deren potentielle Auswirkung auf die Umwelt zu vermeiden.

Ziel der Arbeit war es, die kolloidale Route zur Mesostrukturierung von Metalloxiden auszubauen und eine unkonventionelle Route zur Entfernung des Diblockcopolymers zur Darstellung von mesostrukturiertem MoO_3 zu entwickeln.

2.1 Motivation

Da die Templatentfernung bei organisch-anorganischen Hybridmaterialien nicht immer nur durch Calcinierung in einem Einstufen-Prozess ohne Verlust der Mesostruktur realisiert werden kann, wurde zunächst ein Verfahren entwickelt, mit dem verschiedene Molybdänverbindungen unter Erhalt der Mesostruktur produziert wurden. Ausgehend von Isopolyoxomolybdaten wurde, analog zu den Isopolyoxowolframaten, mesostrukturiertes MoO_3 hergestellt. Im Gegensatz zu WO_3 hat MoO_3 bei Temperaturen, die für die Templatentfernung benötigt werden, einen sehr hohen Dampfdruck und durch Gasphasensinterung kann keine intakte Mesostruktur erhalten bleiben. Es konnte durch einen mehrstufigen Prozess erst mesostrukturiertes Molybdäncarbid hergestellt und dieses dann, bei gleichzeitiger Entfernung des Kohlenstoffs, zu mesostrukturiertem MoO_2 , durch Kontrolle des Sauerstoffpartialdruckes, umgesetzt werden. Ausgehend von MoO_2 konnten sowohl mesostrukturiertes MoN , das in der Ammoniakspaltung getestet wurde, als auch das über konventionelle Templatentfernung nicht zugängliche MoO_3 unter Erhalt der Mesostruktur dargestellt werden.

Über die kolloidale Route wurden ZnO Nanopartikel mit negativer Oberflächenladung durch das positiv geladene Blockcopolymer mesostrukturiert und im Bereich der photokatalytischen Abwasserreinigung getestet, da unter anderem durch die medikamentöse Belastung von Krankenhausabwässern multiresistente Keime entstehen können. Die Anwendung in Abwässern drängt sich insofern auf, da das synthetisierte non-woven-Gefüge einen hohen Durchfluss und die leichte Abtrennung des Katalysators ermöglicht. Krankenhausabwasser hat einen pH-Wert im Bereich von 8.^[49,66] Das bisher eingesetzte Degussa P25 (TiO₂), das eine ähnlich Bandlücke wie ZnO besitzt, hat bei einem pH-Wert von 8 eine negative Oberflächenladung. Antibiotika die durch Carboxylatgruppen besser vom Körper aufgenommen werden können, liegen bei diesem pH-Wert in anionischer Form vor.^[67] Im Gegensatz zu Degussa P25 liegt der point of zero charge von ZnO bei 9.2, was bedeutet, dass ZnO bei einem pH-Wert von 8 eine positive Oberflächenladung hat.^[68,69] So wurde der Abbau von Ciprofloxacin, einem Antibiotikum aus der Gruppe der Fluoroquinolone, durch Bestrahlung mit dem kompletten Sonnenspektrum im Vergleich mit Degussa P25 signifikant verbessert.

Sonnenlicht ist eine der größten erneuerbaren Energiequellen der Welt. Da ZnO und Degussa P25 aufgrund ihrer Bandlücke nur durch einen sehr kleinen Teil des Sonnenlichts Elektronen und Löcher generieren können, wurde durch Einbringen von Gold-Nanopartikeln versucht, die Abbaurate von Ciprofloxacin mit ZnO als Katalysator weiter zu verbessern. Die Gold-Nanopartikel sollen dabei als Elektronenfänger dienen und somit die Rekombination verringern. Durch die Strukturierung von ZnO und Gold-Nanopartikeln konnte der Abbau von Ciprofloxacin durch Bestrahlung mit Sonnenlicht nochmals verbessert werden. Außerdem konnte die kolloidale Route dahin optimiert werden, dass mehr als eine Sorte Nanopartikel strukturiert werden kann.

2.2 Mesostrukturierte Molybdänverbindungen

Durch Ausnutzen eines Umwegs über das Boudouard Gleichgewicht konnte aus mesostrukturiertem MoC/C mesostrukturiertes MoO₂ hergestellt werden. Dieses konnte dann unter geschickt gewählter Temperatur und Atmosphäre sowohl in MoO₃ also auch in MoN transformiert werden.

Die konventionelle Templatentfernung, z.B. durch Calcinierung an Luft gestaltet sich bei vielen Molybdänverbindungen als sehr schwierig. Bei Normalbedingungen wird immer das thermodynamisch stabile Polymorph MoO₃ entstehen (Abb. 9). Da MoO₃ einen relativ hohen Dampfdruck aufweist, kommt es bei der Templatentfernung zur Sublimation von MoO₃ und somit zu einer unkontrollierten Ostwald-Reifung, was das Kollabieren der Mesostruktur zur Folge hat.

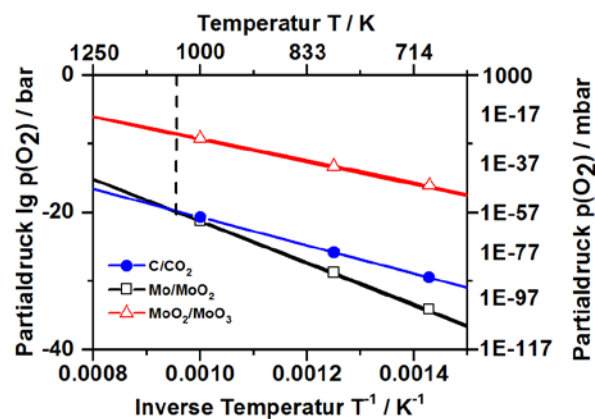


Abbildung 9: Berechnetes Ellingham Diagramm für die Gleichgewichtszustände von C/CO₂, Mo/MoO₂ und MoO₂/MoO₃.

Das Ellingham- Diagramm zeigt, dass MoO₂ einen zu vernachlässigenden Dampfdruck aufweist. Die Bedingungen der Templatentfernung wurden so gewählt, dass statt MoO₃ MoO₂ erhalten wurde. Durch Pyrolyse in CO₂ konnte sowohl mesostrukturiertes MoO₂ erhalten werden, als auch das Templat durch die Oxidation des Polymertemplats entfernt werden.

Dieses neuartige Verfahren der Templatentfernung durch Ausnutzen des Boudouard Gleichgewichtes erlaubt es, eine Reihe von mesostrukturierten Molybdänverbindungen herzustellen. Im ersten Schritt wurde das Hybridmaterial bei 700 °C in Argonatmosphäre zu mesostrukturiertem Molybdäncarbid transformiert. Ausgehend von

Molybdäncarbid konnte durch Pyrolyse im CO_2 -Strom MoO_2 unter Erhalt der Mesostruktur realisiert werden. In diesem Pyrolyseschritt konnte außerdem das Polymer-templat entfernt werden. MoO_2 wurde dann sowohl durch Ammonolyse zu Molybdännitrid als auch durch Calcinierung bei moderaten Temperaturen zu MoO_3 überführt. Es wurden durch Temperaturbehandlungen in verschiedenen Atmosphären Molybdäncarbid, MoO_2 , Molybdännitrid und MoO_3 , alle unter Erhalt der Mesostruktur, hergestellt (Abb. 10).

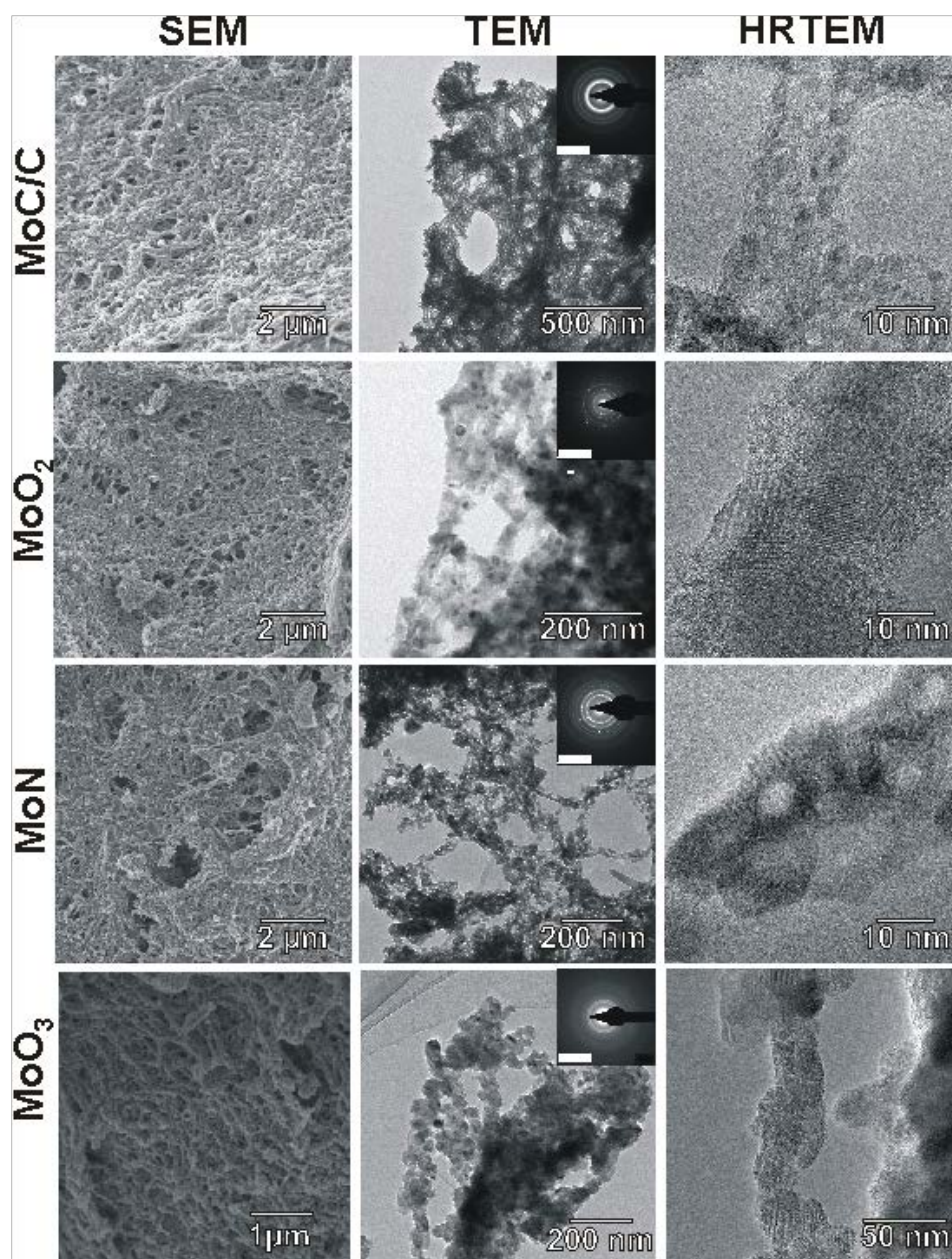


Abbildung 10: SEM, TEM, HRTEM Aufnahmen und SAED (Messbalken vom inset ist 10 nm^{-1}) von Molybdäncarbid, MoO_2 , Molybdännitrid und MoO_3 .

2.3 Mesostrukturiertes ZnO

Übergangsmetalloxid-Nanopartikel, insbesondere TiO_2 , speziell Degussa P25, sind sehr beliebte Katalysatoren im Bereich der Photokatalyse. Um eine bessere Abtrennbarkeit des Katalysators zu gewährleisten und dabei einen Kompromiss mit der hohen Oberfläche der Nanopartikel schließen zu können, wurden ZnO-Nanopartikel durch ein PB-*b*-P2VP über die sogenannte kolloidale Route mesostrukturiert. Nach anschließender konventioneller Templatentfernung wurden die ZnO-Nanotubes (Abb. 11a) in der photochemischen Detoxifizierung von Problemabwässern mit sichtbarem Licht am Beispiel von Ciprofloxacin getestet.

Die Strukturierung von nasschemisch hergestellten ZnO-Nanopartikeln, die durch den Oberflächenliganden eine negative Oberflächenladung aufweisen, konnten durch ein PB-*b*-P2VP Diblockcopolymeremplat, das durch Methylierung dauerhaft positiviert wurde, realisiert werden. Nach Templatentfernung wurde das non-woven-Gefüge (Abb. 11b) in photokatalytischen Reaktionen getestet. Die entstandenen ZnO-Nanotubes sind phasenrein und weisen eine spezifische Oberfläche von $31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf. Das Referenzmaterial Degussa P25 hat eine spezifische Oberfläche von $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

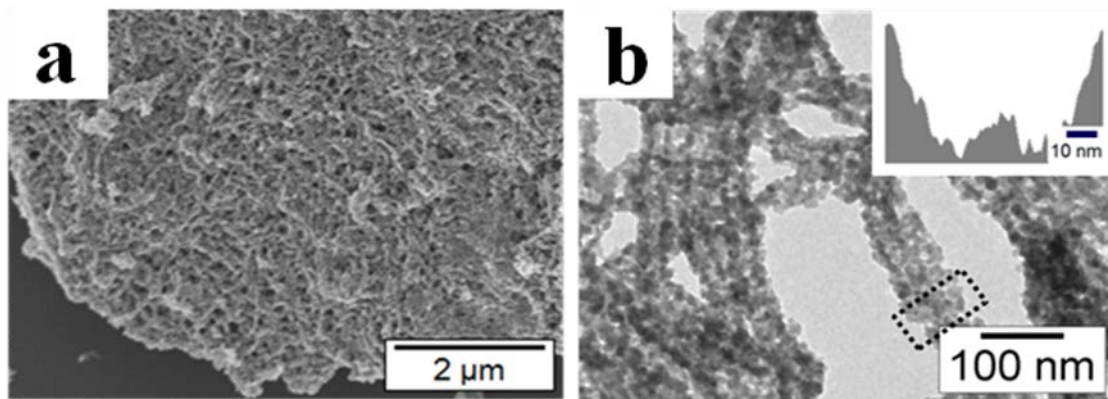


Abbildung 11: REM (a) und TEM (b) Aufnahmen von mesostrukturierten ZnO Nanotubes nach der Templatentfernung mit einer Grauskalenanalyse (inset b).

Krankenhausabwässer liegen typischerweise in einem pH-Bereich um $\text{pH} = 8$ vor, bei dem Ciprofloxacin als Anion vorliegt. Azide Oxide wie TiO_2 weisen bei diesem pH-Wert eine negative und basische Oxide, wie ZnO , eine positive Oberflächenladung auf.

Der Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Ciprofloxacin durch beide Oxide im selbst konstruierten Durchflussreaktor mittels UV-vis-Messungen ergab, dass ZnO im Gegensatz zu Degussa, trotz der geringeren Oberfläche, Ciprofloxacin bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht besser abbaut. Aus der Auswertung der Kinetiken erster Ordnung (Abb.12) bedeutet es in der Konsequenz, dass vermutlich aufgrund der entgegengesetzten Oberflächenladung von ZnO und Ciprofloxacin der Abbau dreimal schneller abläuft als mit Degussa P25.

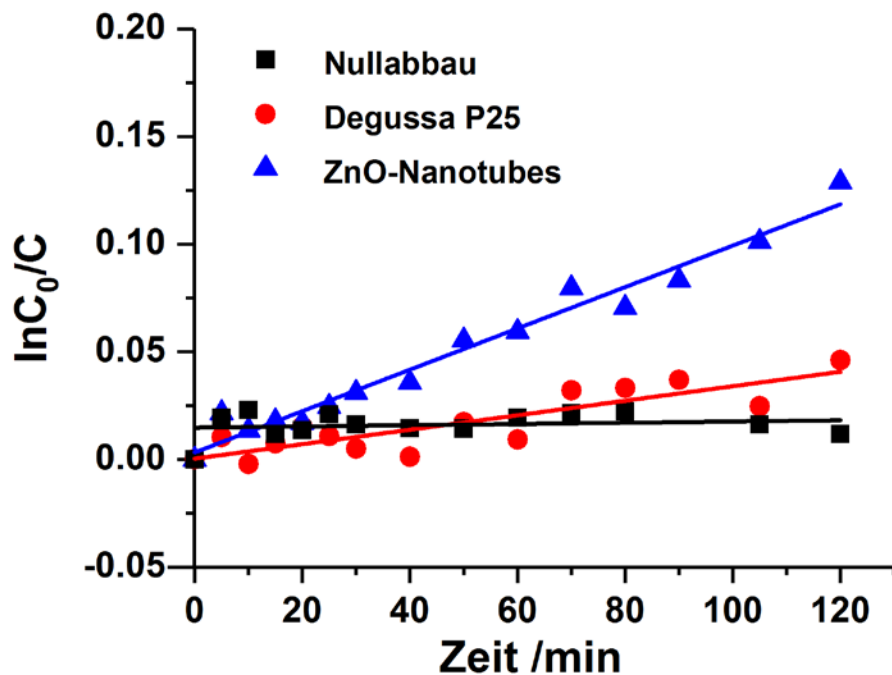


Abbildung 12: Kinetik erster Ordnung des photochemischen Abbaus von Ciprofloxacin unter sichtbarem Licht mit ZnO -Nanotubes, Degussa P25 und der Nullabbau ohne Katalysator.

2.4 Mesostrukturiertes ZnO mit Gold-Nanopartikeln

Aufbauend auf die verbesserte photokatalytische Aktivität von mesostrukturiertem ZnO gegenüber TiO₂ beim Abbau von Ciprofloxacin durch Bestrahlung mit dem kompletten Sonnenspektrum wurden die ZnO-Nanotubes mit Gold-Nanopartikeln kombiniert. Durch das Einbringen von Gold oder Silber sollen die Elektronen und Löcher, die bei der Photokatalyse entstehen, schneller getrennt werden können und somit die Rekombination verringert werden. Es wurden ZnO-Nanopartikel und Gold-Nanopartikel mit verschiedenen Goldanteilen durch PB-*b*-P2VP über die sogenannte kolloidale Route mesostrukturiert. Der Goldanteil (bezogen auf ZnO) wurde zwischen 8 und 26 % variiert. Nach Entfernung des Templates durch Calcinierung wurden die ZnO/Gold-Nanodrähte als Katalysator für den photokatalytischen Abbau von Ciprofloxacin und Levofloxacin durch sichtbares Licht getestet.

Die etablierten, methylierten PB-*b*-P2VP Zylinderbürsten wurden als Templat genutzt, um im ersten Schritt die *in situ* reduzierten Gold-Nanopartikel zu strukturieren und um anschließend, nach unverzüglicher Zugabe der ZnO-Nanopartikel erstmals, ein Hybridmaterial mit zwei Arten von Nanopartikeln zu erhalten (Abb. 13).

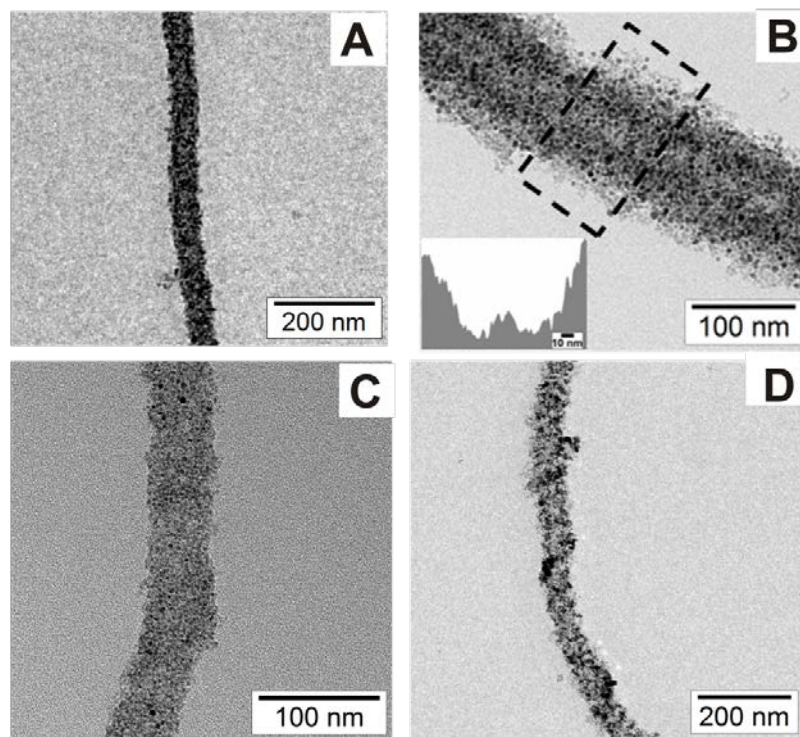


Abbildung 13: TEM-Aufnahmen von ZnO/Gold Nanodrähten mit verschiedenen Goldanteilen von 8 % (A), 12 % (B; inset in B: Graustufenanalyse), 15 % (C) und 26 % (D).

Rietveld-Verfeinerungen von PXRD-Messungen bestätigen das Vorliegen von nanopartikulären ZnO- und Gold-Kristalliten. Nach konventioneller Templatentfernung wurden neben PXRD-Messungen mit Rietveld-Analytik noch EDX-Messungen angefertigt, um das gleichzeitige Vorliegen von ZnO und Gold zu zeigen. Die entstandenen non-woven-Gefüge wurden wie die ZnO-Nanotubes in der photokatalytischen Detoxifizierung von Ciprofloxacin und Levofloxacin eingesetzt. Der Abbau wurde durch UV-vis-Messungen überwacht. Nach einer Bestrahlungszeit von 120 min mit dem Sonnenspektrum zeigte sich, dass die ZnO/Gold Nanodrähte mit 12 % Gold sowohl Ciprofloxacin, als auch Levofloxacin 1,4-mal schneller abbauen als die ZnO-Nanotubes. Die Nanodrähte mit 8 %, 15 % und 26 % Gold zeigten einen langsameren Abbau der Antibiotika, was bei den hohen Goldanteilen eventuell auf die Generierung von Rekombinationszentren für Elektronen und Löchern bei zu hoher Goldbeladung zurückzuführen ist.

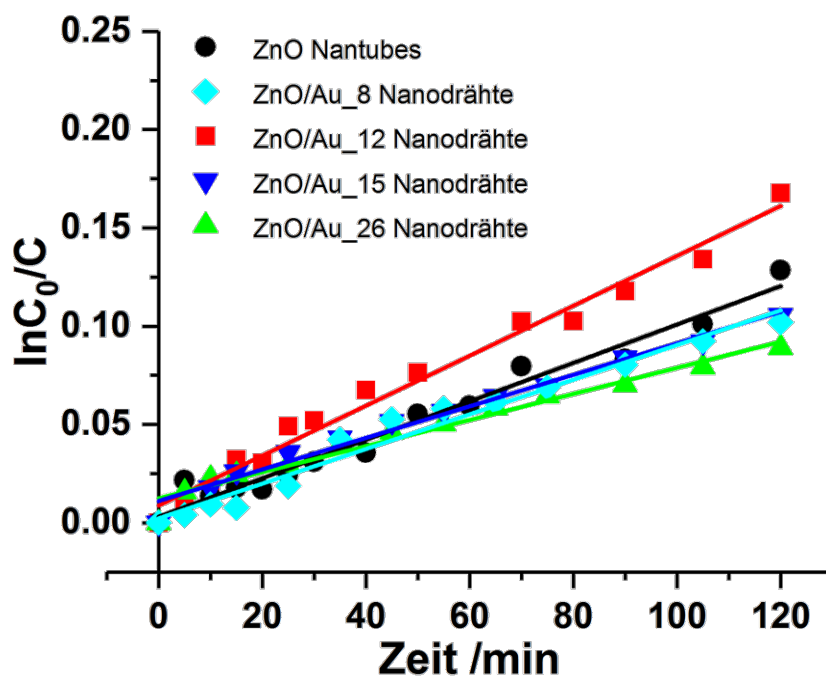


Abbildung 14: Kinetik erster Ordnung für den Abbau von Ciprofloxacin unter Bestrahlung von Sonnenlicht für ZnO Nanotubes und ZnO/Gold Nanodrähte.

Nach Auswertung der Kinetiken erster Ordnung (Abb. 14) konnte die erhöhte Aktivität von ZnO-Nanotubes gegenüber TiO₂ beim Abbau von Ciprofloxacin durch Bestrahlung mit dem kompletten Sonnenspektrum durch das Einbringen von Gold-Nanopartikeln nochmals verbessert werden. So wurden in dieser Arbeit sowohl die entgegengesetzte Oberflächenladung von ZnO und Ciprofloxacin und damit die Verbesserung gegenüber TiO₂ als auch der verstärkende Effekt von Gold-Nanopartikeln ausgenutzt. Dadurch konnte durch einen Goldanteil von 12 % die Performance der ZnO-Nanotubes um 40 % für Ciprofloxacin und um 60 % für Levofloxacin gesteigert werden.

3 Publikationen und Manuskripte

Folgende Publikationen und Manuskripte sind Bestandteile dieser Dissertation:

- Anhang A.1

Template Removal via Boudouard Equilibrium Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Reprinted with permission from Martin Schieder, Carina Bojer, Julia vom Stein, Sebastian Koch, Thomas Martin, Holger Schmalz, Josef Breu und Thomas Lunkenbein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 13968-13972. Copyright 2017 Wiley.

Darstellung des Eigenanteils:

Für diese Publikation führte ich fast alle elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch. Außerdem war ich an der Synthese der refraktären Molybdänverbindungen beteiligt und für die Reproduktion der Ergebnisse verantwortlich. Darüber hinaus war ich an der Diskussion der Ergebnisse und der Entstehung des Manuskripts beteiligt. Die Korrektur des Manuskripts und die dafür nötigen Experimente lagen in meiner Zuständigkeit.

Martin Schieder entwickelte die Synthese des Hybridmaterials und der refraktären Molybdänverbindungen. Er war an der Erstellung und Diskussion des Manuskripts maßgeblich beteiligt. Julia vom Stein war für die Katalysermessung verantwortlich. Sebastian Koch und Thomas Martin unterstützten bei thermodynamischen Berechnungen und der Durchführung und Auswertung von röntgenographischen Messungen. Holger Schmalz war an der Synthese und Charakterisierung des Blockcopolymers beteiligt. Josef Breu und Thomas Lunkenbein standen für Diskussionen und Korrekturen des Manuskripts zur Verfügung.

Mein geschätzter Eigenanteil: ca. 50 %

▪ Anhang A.2

Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes

Reprinted with permission from Carina Bojer, Judith Schöbel, Thomas Martin, Michael Ertl, Holger Schmalz und Josef Breu, Appl. Cat. B., 204, 561-565. Copyright 2017 Elsevier.

Darstellung des Eigenanteils:

Mein Eigenanteil setzte sich aus der Synthese der Nanopartikel und des Polymers sowie der Mesostrukturierung, der Charakterisierung und den katalytischen Tests aller Materialien zusammen. Des Weiteren verfasste ich das Manuskript.

Judith Schöbel und Holger Schmalz waren an der Polymersynthese und Charakterisierung beteiligt.

Thomas Martin unterstützte mich bei der Auswertung der röntgenographischen Daten

Michael Ertl half bei dem Aufbau des Reaktors und den katalytischen Messungen.

Josef Breu unterstützte bei den wissenschaftlichen Diskussionen und bei der Korrektur des Manuskripts.

Mein Eigenanteil war ca. 85%.

▪ Anhang A.3

Mesostructured ZnO/Au Nanoparticle Composites with Enhanced Photocatalytic Activity

Reprinted with permission from Carina Bojer, Judith Schöbel, Thomas Martin, Thomas Lunkenbein, Daniel R. Wagner, Andreas Greiner, Josef Breu und Holger Schmalz, *Polymer*, 128, 65-70. Copyright 2017 Elsevier.

Darstellung des Eigenanteils:

Mein Eigenanteil setzte sich aus der Synthese der ZnO-Nanopartikel und des Polymers sowie der Mesostrukturierung, der Charakterisierung und den katalytischen Tests aller Materialien zusammen. Des Weiteren verfasste ich das Manuskript zusammen mit Judith Schöbel.

Judith Schöbel und Holger Schmalz waren an der Polymersynthese und Charakterisierung beteiligt. Judith Schöbel stellte außerdem die Gold-Nanopartikel her und half bei der Synthese und Charakterisierung der Hybridmaterialien. Das Manuskript wurde in Kooperation mit Judith verfasst.

Thomas Martin unterstützte mich bei der Auswertung der röntgenographischen Daten

Daniel R. Wagner reproduzierte die Experimente und führte die Katalysemessungen durch.

Thomas Lunkenbein ermöglichte uns den Zugang zu hochauflösender Elektronenmikroskopie und unterstützte uns bei der Diskussion.

Josef Breu und Holger Schmalz unterstützten bei den wissenschaftlichen Diskussionen und bei der Korrektur des Manuskripts.

Mein Eigenanteil war ca. 50%.

4 Publikationsliste

- C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, T. Lunkenbein, D.R. Wagner, A. Greiner, J. Breu, H. Schmalz, *Polymer*, 2017, **128**, 65-70.
- C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, *Appl. Cat. B.*, 2017, **204**, 561-565.
- M. Schieder, C. Bojer, J. vom Stein, S. Koch, T. Martin, H. Schmalz, J. Breu, T. Lunkenbein *Angewandte Chem. Int. Ed.*, 2017, **128**, 65-70.
- M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. vom Stein, G. Auffermann, T. Löbling, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2015, **641**, 1829-1834.

5 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.nano-sicherheit.de/Nanomaterialien> (zuletzt aufgerufen: 27.11.2017)
- [2] R. P. Feynman, *Caltech Eng. Sci.* **1960**, 23, 22–36.
- [3] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, 189–190, 21–41.
- [4] A. Huczko, *Appl. Phys. A* **2000**, 70, 365–376.
- [5] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, 3, 127–150.
- [6] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 2242–2250.
- [7] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 1362–1395.
- [8] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, 44, 7852–7872.
- [9] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688–1691.
- [10] N. R. Shiju, V. V. Guliants, *Appl. Catal. A* **2009**, 356, 1–17.
- [11] B. Nowack, T. D. Bucheli, *Environ. Pollut.* **2007**, 150, 5–22.
- [12] M. R. Wiesner, G. V Lowry, P. Alvarez, D. Dionysiou, P. Biswas, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 4336–4345.
- [13] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.* **2010**, 12, 743–754.
- [14] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739–1758.
- [15] P. Behrens, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 127–132.
- [13] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, 38, 56–77.
- [17] P. S. Weiss, *ACS Nano* **2014**, 8, 11025–11026.
- [18] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 12892–12896.

- [19] J. Breu, *Sonderforschungsbereich 840: "Von Partikulären Nanosystemen Zur Mesotechnologie,"* Universität Bayreuth, **2017**.
- [20] M. Antonietti, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 28–41.
- [21] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 40–52.
- [22] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 481–558.
- [23] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- [24] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 11–16.
- [25] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [26] D. Kunz, Dissertation: Schichtsilicate Als Effiziente Bausteine Für Funktionelle Nanokomposite, **2014**.
- [27] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1–45.
- [28] Y. Wang, H. Arandiyani, J. Scott, A. Bagheri, H. Dai, R. Amal, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 8825–8846.
- [29] F. Schüth, *Angew. Chemie* **2003**, *115*, 3730–3750.
- [30] Y. Ren, Z. Ma, P. G. Bruce, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909–4927.
- [31] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
- [32] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505–2521.
- [33] J. Yuan, A. H. E. Müller, *Polymer* **2010**, *51*, 4015–4036.
- [34] V. Malgras, Q. Ji, Y. Kamachi, T. Mori, F.-K. Shieh, K. C.-W. Wu, K. Ariga, Y. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1171–1200.
- [35] Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4054–4070.

-
- [36] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195–217.
- [37] K. Koo, H. Ahn, S.-W. Kim, D. Y. Ryu, T. P. Russell, *Soft Matter* **2013**, *9*, 9059–9071.
- [38] I. W. Hamley, *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39–R54.
- [39] A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924–5948.
- [40] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 801–805.
- [41] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663–677.
- [42] H. Wang, A. J. Patil, K. Liu, S. Petrov, S. Mann, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1805–1808.
- [43] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, et al., *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633–2656.
- [44] W. Li, Q. Yue, Y. Deng, D. Zhao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5129–5152.
- [45] J. He, X. Yang, D. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *77*, 270–275.
- [46] K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 980–999.
- [47] F. Studt, M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen, et al., *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1105–1111.
- [48] J. Lee, M. Christopher Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 222–228.
- [49] S. Gartiser, L. Brinker, T. Erbe, K. Kümmerer, R. Willmund, *Acta Hydroch. Hydrob.* **1996**, *24*, 90–97.
- [50] R. Lindberg, P.-Å. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tysklind, *Chemosphere* **2004**, *57*, 1479–1488.

- [51] G. Rytwo, T. Klein, S. Margalit, O. Mor, A. Naftali, G. Daskal, *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57, 16424–16434.
- [52] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, *Water Res.* **2016**, 88, 428–448.
- [53] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol., C* **2008**, 9, 1–12.
- [54] N. S. Lewis, *Science* **2007**, 315, 798–801.
- [55] I. Kazeminezhad, A. Sadollahkhani, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **2016**, 27, 4206–4215.
- [56] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, *Catalysts* **2012**, 2, 572–601.
- [57] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, 108, 1–35.
- [58] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *J. Photochem. Photobiol., C* **2008**, 9, 171–192.
- [59] Z. L. Wang, *ACS Nano* **2008**, 2, 1987–1992.
- [60] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4782–4783.
- [61] N. T. Dung, N. Van Khoa, J.-M. Herrmann, *Int. J. Photoenergy* **2005**, 7, 11–15.
- [62] R. Georgekutty, M. K. Seery, S. C. Pillai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 13563–13570.
- [63] A. Primo, A. Corma, H. García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 886–910.
- [64] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6309–6315.
- [65] L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li, D. Shen, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 363, 175–181.
- [66] C. Boillot, C. Bazin, F. Tissot-Guerraz, J. Droguet, M. Perraud, J. C. Cetre, D. Trepo, Y. Perrodin, *Sci. Total Environ.* **2008**, 403, 113–129.
- [67] A. Dalhoff, S. Schubert, A. Vente, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2017**, 61,

e02446-16.

- [68] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 730–741.
- [69] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 214–224.

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Josef Breu für die Bereitstellung des interessanten, interdisziplinären Themas. Die Betreuung ließ viel Raum für selbständiges und eigenverantwortliches Arbeiten und die Diskussionen waren stets zielführend. Durch die scheinbar unbegrenzten Möglichkeiten der Analytik, die durch die gute Ausstattung vorhanden waren oder mir zugänglich gemacht wurden, war die Bearbeitung dieses Themas stets eine Freude.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Thomas Lunkenbein, der mich schon sehr früh von diesem Thema begeistert hat und mir all sein Wissen in diesem Bereich weitergegeben hat. Auch nach Abschluss seiner Promotion stand er mit Rat, Tat und seinem TEM zur Seite. In diesem Zuge muss natürlich noch Dr. Martin Schieder erwähnt werden, der mich sowohl im Labor als auch bei der Erstellung meiner Masterarbeit immer unterstützt hat.

Danke auch an Thomas Martin für die Hilfe bei jeglichen IT-Problemen und der Auswertung unzähliger Pulverdiffraktogramme mit kompletter Rietveld Analytik. Thomas Martin, Dominik Greim, Josef Hausner, Christoph Klumpen, Paul Niemitz, Helen Grüninger, Theresa Schilling, Tobias Kemnitzer und Robert Stäglich möchte ich besonders für die fachlichen und privaten Gespräche auf der Terrasse danken, die so manches Problem lösen konnten.

Nicht zu vergessen soll an dieser Stelle Dr. Wolfgang Milius sein, die gute Seele des Lehrstuhls. Egal um welches Problem es ging, Wolfgang hatte immer eine Lösung oder alles getan um eine zu finden. Auch unsere unzähligen Praktika werde ich nicht vergessen, mit dir im Labor war es immer lustig.

Den technischen Angestellten und den Sekretärinnen des Lehrstuhls ist an dieser Stelle auch ein Dank auszusprechen. Dabei denke ich besonders an Lena Geiling und Marco Schwarzmann die meine Arbeit erleichtert und oft auch amüsanter gemacht haben

Ich bedanke mich auch bei allen Mitarbeitern der ACI und der ACIII für das kollegiale Verhältnis, sowie meinen Kooperationspartnern aus der MCII. Die Arbeit mit Holger

Danksagung

Schmalz und Judith Schöbel verlief reibungslos und sehr effizient und ich würde immer wieder mit euch zusammen arbeiten wollen.

Danke auch für die gute Zusammenarbeit mit dem BZKG und dem BIMF, namentlich zu erwähnen Carmen Kunnert, Martina Heider, Dr. Markus Drechsler und Dr. Beate Förster.

Das „rote Labor“ rund um Sonja Amschler, Raphael Kunz, Christoph Habel und Michael Ertl soll auch nicht vergessen werden. Außerdem geht noch ein Dank an alle meine Praktikanten und Bachelorstudenten, insbesondere an Ines Folger und Daniel Wagner die mich immer sehr gut unterstützt haben.

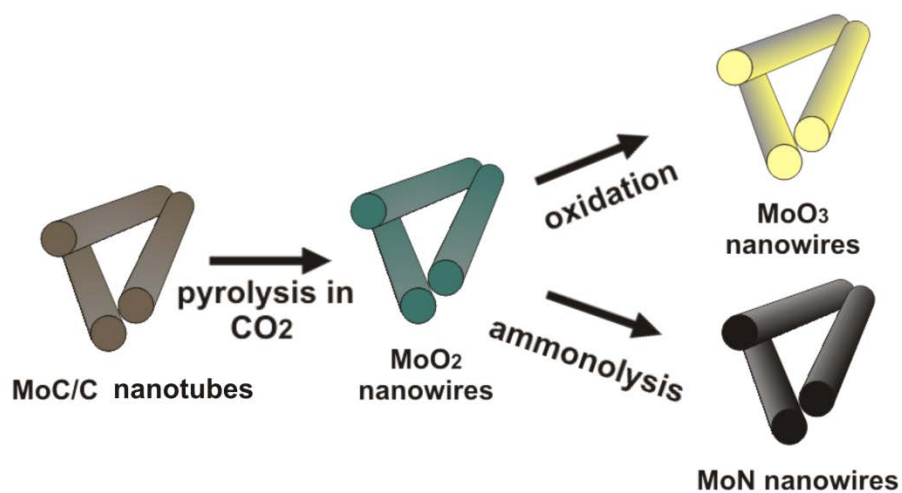
Meiner Familie gilt mein größter Dank. Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für die anhaltende Unterstützung während der gesamten Ausbildung.

Anhang

Anhang A.1

Template Removal via Boudouard Equilibrium Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Copyright 2017 Wiley. Used with permission from Martin Schieder, Carina Bojer, Julia vom Stein, Sebastian Koch, Thomas Martin, Holger Schmalz, Josef Breu und Thomas Lunkenbein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 13968-13972.





Template Removal via Boudouard Equilibrium Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Martin Schieder[†], Carina Bojer[†], Julia vom Stein, Sebastian Koch, Thomas Martin, Holger Schmalz, Josef Breu,^{*} and Thomas Lunkenbein^{*}

Abstract: Oxidative thermal removal of the polymeric templates is not trivial for molybdenum oxides and hampers mesostructuring of this material. At ambient oxygen fugacity, Mo^{VI} is the thermodynamically stable oxidation state and sublimation of MoO_3 leads to a quick loss of the mesostructure through Oswald ripening. Taking advantage of the Boudouard equilibrium allows to fix the oxygen fugacity at a level where non-volatile MoO_{2-x} is stable while carbonaceous material may be oxidized by CO_2 . Mesostructured MoO_{2-x} can be chemically converted into MoO_3 or MoN under retention of the mesostructure.

Molybdenum oxides, carbides, or nitrides are applied in several fields ranging from heterogeneous catalysis^[1–3] over electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction^[4] and electrochromic displays^[5] to charge-storing anodes in batteries.^[6]

However, the catalytic activity of these compounds is limited by the low surface area and/or porosity. To increase specific surface area, nanocrystalline metal oxide precursors may be aligned at the mesoscale.^[7–11] This can be achieved by a template-assisted route in the presence of surfactants or block copolymers.^[12–14] To fully exploit the potential of these materials for most applications, the template has to be removed. Traditionally, the removal of the carbonaceous

material can be achieved by a subsequent calcination step at elevated temperatures in oxygen-containing atmosphere. Other reports involve an additional heat-treatment step, in which the organic template is first converted into a rigid carbon scaffold followed by a second calcination in air. This method is often referred to as combined assembly of soft and hard (CASH) method and ensures a stabilization of the oxides walls during crystallization and sufficiently supports the retention of the mesostructure.^[15] As we could show, the CASH method for instance gives access to one-dimensional (1D) WO_3 nanotubes,^[11] and to 1D as well as hexagonal ordered molybdenum carbide/carbon nanocomposites (MoC/C).^[16] For microtomed hexagonally ordered molybdophosphoric acid (H_3PMo)/polymer films, the template may be removed by plasma treatment on a transmission electron microscopy (TEM) grid to obtain mesoporous H_3PMo .^[17] This method is, however, limited to thin films ($< \approx 50$ nm) and some residual carbon is needed to “glue” the H_3PMo moieties. Attempts to synthesize carbon-free bulk samples of mesoporous molybdenum oxides using one of the above mentioned carbon removal techniques failed. At high temperatures, ambient oxygen fugacity will yield MoO_3 , which readily undergoes vapor-phase sintering that is accompanied by fast Ostwald ripening into micrometer sized particles resulting in a collapse of the mesostructure (Figure S1 in the Supporting Information).

Controlling oxygen fugacity during template removal is certainly a neglected parameter to overcome this problem. At lower oxygen partial pressure ($p(\text{O}_2)$) MoO_{2-x} is thermodynamically favored over MoO_3 (Figure 1 b).^[18] MoO_{2-x} crystallizes in a distorted rutile structure and is electrically conductive.^[19] In addition, MoO_{2-x} exhibits no appreciable vapor pressure^[20] (Figure 1 a) and the collapse of the meso-phase may therefore be avoided, while the $p(\text{O}_2)$ is still high enough to ensure removal of the carbon scaffold (Figure 1 b).

Herein we describe a synthetic route towards 1D mesoporous MoO_{2-x} nanowires by endotemplating and subsequent carbothermal treatment in inert atmosphere and calcination under controlled $p(\text{O}_2)$. MoO_{2-x} was subsequently converted into MoN and MoO_3 while preserving the mesostructure. Ammonium dimolybdate ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ADM) was used as molybdenum precursor. 1D polyelectrolytic core-crosslinked poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) (PB-*b*-P2VP) was employed as soft template and simultaneously as carbon source in the carburization reaction. We will demonstrate that the key to the successful synthesis of mesostructured MoO_{2-x} was oxidation of MoC/C nanocomposites in CO_2 atmosphere. This way $p(\text{O}_2)$ is fixed via the Boudouard equilibrium [Eq. (1)] whereby carbonaceous material is removed

[*] M. Schieder,^[†] C. Bojer,^[†] S. Koch, T. Martin, Prof. Dr. J. Breu
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Universität Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth (Germany)
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

J. vom Stein
Abteilung für Heterogene Katalyse
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr (Germany)

Dr. H. Schmalz
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth (Germany)

Dr. T. Lunkenbein
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Germany)
E-mail: lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de

[†] These authors contributed equally to this work.

Supporting information (PXRD measurements, N_2 physisorption measurements and a table with structural details of as-synthesized ADM/PB-*b*-P2VP, MoC/C , MoO_{2-x} , MoO_3 and MoN nanowires; NH_3 decomposition test of MoN with Arrhenius plot; Raman measurement of MoC/C and MoO_2 nanowires) for this article can be found under:
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201610786>.

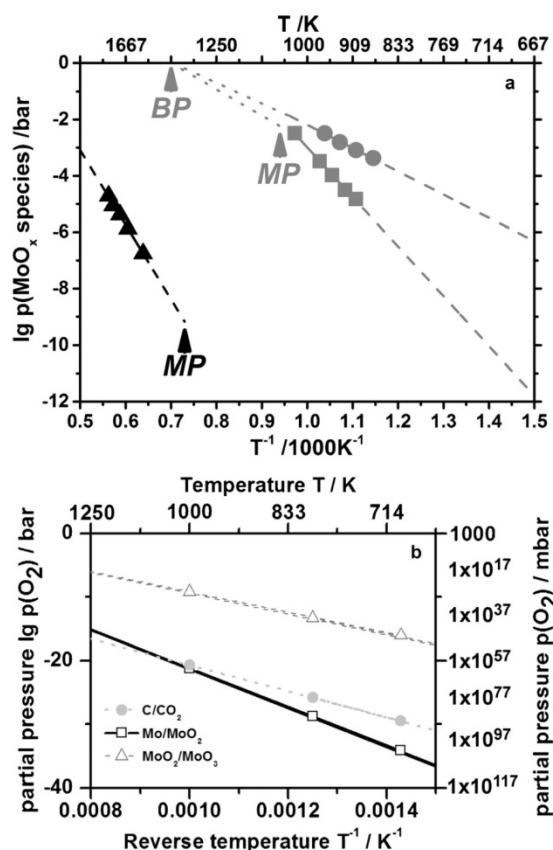
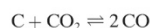


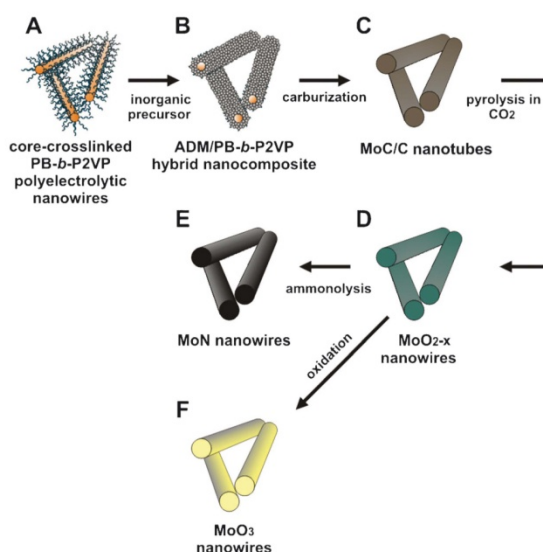
Figure 1. a) Partial pressure of volatile MoO_x species as function of temperature,^[20,23–25] gray: $(\text{MoO}_3)_3(\text{g})$ (lower curve/squares) and $\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ (upper curve/circles) over MoO_3 . Relevant MoO_x species vary with humidity of the carrier gas. The upper gray curve was measured in 100% steam, whereas the lower one was obtained in dry atmosphere. Other oligomeric gas-phase $(\text{MoO}_3)_x$ species are omitted. Black/triangles: partial pressure of different MoO_x species over MoO_2 . MP = melting point, BP = boiling point.^[20,24] b) Calculated Ellingham diagram for C/CO_2 , Mo/MoO_2 , and $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ equilibrium lines.

while keeping Mo at its +IV oxidation state. Scheme 1 summarizes the approach.



PB-*b*-P2VP (60 kg mol^{-1} ; 81 wt % P2VP, polydispersity index (PDI) = 1.02) self-assembles after solvent evaporation into hexagonally ordered PB cylinders in a P2VP matrix. After crosslinking the PB moieties the film can be dispersed in HCl (0.001 M) into rigid cylindrical nanobrushes.^[9,15] Details on the synthesis and characterization are given in the Supporting Information and recent reports, respectively.^[11,21,22]

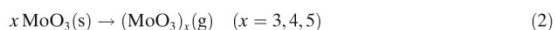
Structural assignment of the as-synthesized ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites was accomplished by TEM measurements (Figure 2). The SEM and TEM image reveals 1D cylindrical nanocomposites with diameters of $(41 \pm 7) \text{ nm}$.



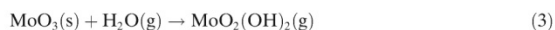
Scheme 1. Synthesis of PB-*b*-P2VP nanowires by self-assembly of PB-*b*-P2VP block copolymer, crosslinking and dissolution of the nanowires (A), addition of $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (ADM) precursor for ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposite formation (B), carburization to MoC/C (C), pyrolysis in CO_2 atmosphere to MoO_{2-x} (D) nitridation to MoN (E) or oxidation to MoO_3 nanowires (F).

The diffuse ring pattern of the selected area electron diffraction measurement (SAED; Figure 2, inset) of the ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites and the powder X-ray diffraction (PXRD) data (Figure S2A) indicate an amorphous material. The N_2 physisorption isotherms (Figure S5A) of the as-synthesized material are characteristic for interparticular pores in non-woven mesostructures from which a specific BET surface area of $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ can be derived. This is in the expected range for 1D polyoxomolybdate based nanocomposites.^[21,22]

At ambient oxygen fugacity Mo^{VI} is the thermodynamically stable oxidation state (Figure 1b). Unfortunately, the equilibrium partial pressure of MoO_3 is significant and at any temperature orders of magnitude higher than of MoO_{2-x} (Figure 1a). Consequently, MoO_3 readily sublimates at temperatures usually applied during oxidative template removal by forming polymeric $(\text{MoO}_3)_x$ species^[23–25] according to [Eq. (2)]:



Rapid gas-phase sintering quickly yields micrometer-sized crystals. The speed of vaporization can be increased by the presence of steam in the carrier gas (Figure 1a) via formation of gaseous molybdenum oxyhydroxide $(\text{MoO}_2(\text{OH})_2)$ [Eq. (3)].^[24]



Contrary to MoO_3 , MoO_{2-x} does not possess any appreciable vapor pressure in the medium temperature regime

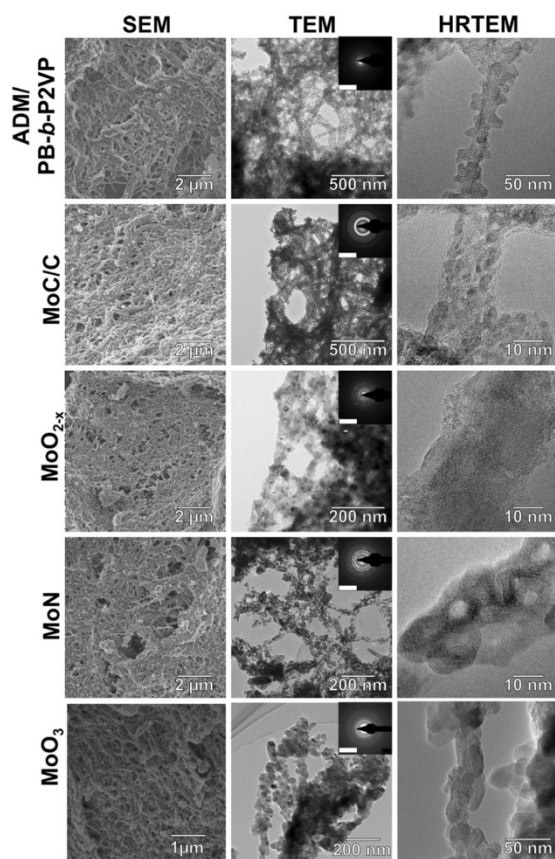


Figure 2. SEM, TEM, HRTEM images (Inset: SAED, scale bar is 10 nm^{-1}) of ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposite, MoC/C after carburization, MoO_{2-x} after pyrolysis in CO_2 atmosphere, MoN after ammonolysis, and MoO_3 after oxidation of MoO_{2-x} in oxygen.

(Figure 1a).^[20,23] Consequently, the described dilemma can be avoided by oxidizing the carbon scaffold at oxygen fugacities where MoO_2 is the stable phase.

As shown in the Ellingham diagram (Figure 1b) the desired oxygen fugacity can be thermodynamically achieved by using CO_2 as oxidation agent. In the temperature regime up to 1051 K, carbon can be oxidized by CO_2 via the Boudouard equilibrium, whereas MoO_{2-x} can neither be oxidized to MoO_3 nor be reduced to Mo by the generated CO. By fixing $p(\text{O}_2)$ this way, we could remove carbon and simultaneously preserve the mesostructure of MoO_2 .

Removal of the polymeric template was accomplished by two calcination steps:

First, the sp^2 -hybridized carbon atoms of the ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites were converted in argon atmosphere at 973 K into a carbonaceous scaffold which stabilizes and lines the inorganic walls (Scheme 1C). Further details on this carburization reaction can be found in previous reports.^[10,21] The carburization resulted in 1D MoC/C nanocomposites with diameters of $33 \pm 5 \text{ nm}$ as derived from TEM images (Figure 2) and MoC or oxycarbide nanoparticles in the walls,

which are embedded in carbon. In addition, TEM reveals a caterpillar-like structure of the individual MoC/C cylinders. The observations made by TEM are in line with previous reports on molybdenum oxycarbide/carbon nanocomposites.^[11,22] Phase analysis by powder X-ray diffraction (PXRD; Figure S2B) revealed broad reflections, which can be attributed to a nanocrystalline face-centered cubic cell of MoC_{1-x} or to a molybdenum oxycarbide phase.^[16,22] The SAED pattern of the MoC/C nanocomposite further corroborated the formation of nanocrystalline carbide species (insets Figure 2, Figure S4). N_2 physisorption experiments of the MoC/C nanocomposites (Figure S5a) revealed a similar isotherm and the same type of hysteresis as for ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites supporting the retention of the non-woven network with inter-particle pores in a non-woven array of 1D mesostructures with BET surface area of $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This high surface area may be attributed to the formation of a microporous carbon framework.

Second, the MoC/C nanocomposite was subjected to a thermal treatment in CO_2 atmosphere (Scheme 1D). Thermogravimetric measurement coupled with mass spectroscopy (TG-MS) of MoC/C in CO_2 atmosphere (Figure 3)

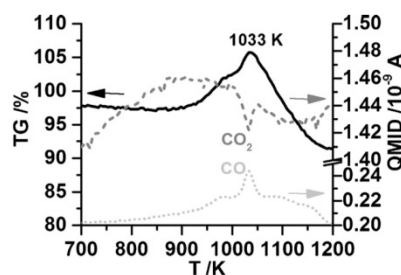


Figure 3. TG-MS measurement of MoC/C (black) and quasi multiple ion detection (QMID) signals of CO_2 (m/z 44, dark gray) and CO (m/z 28, light gray) in CO_2 atmosphere.

confirmed thermodynamic considerations. Thermodynamically, it is expected that at temperatures under 1051 K CO_2 will concomitantly be capable to oxidize residual carbon leading to a weight loss and to oxidize MoC to MoO_{2-x} which is related with a weight gain. The TG will therefore reflect a superposition of two reactions. In line with these expectations, CO evolution commences at around 750 K and peaks at 1033 K.

Despite this superposition, at around 950 K an onset of a weight gain is observed with a maximum at around 1033 K indicating that the conversion of MoC to MoO_{2-x} dominates at this temperature. Above 1033 K a steep mass loss is observed. This may be attributed to a superposition of oxidation of carbonaceous material and reduction of MoO_{2-x} to suboxides for which no reliable thermodynamic data are available and which therefore have been omitted in Figure 1. Above 1051 K the C/CO_2 line crosses the Mo/MoO_2 line (Figure 1b) suggesting that then even the reduction of MoO_{2-x} to metallic Mo will be favored thermodynamically. To further narrow down the maximum temperature for the calcination step, temperature controlled PXRD experiments

were performed in CO₂ atmosphere (Figure S3). Up to 873 K all reflections observed can be assigned to either MoO_{2-x} or MoC. At 973 K only MoO_{2-x} is observed and above this temperature additional reflections attributed to suboxides start appearing. Based on PXRD and TG analysis, MoC/C nanocomposites were therefore pyrolyzed at 973 K in CO₂ atmosphere.

SEM and TEM images (Figure 2) revealed the preservation of the 1D wire-like mesostructure with a slightly decreased diameter of 32 ± 6 nm. The PXRD patterns (Figure S2c) confirm that monoclinic MoO_{2-x} was formed. The broadening of the reflections indicates the presence of nanocrystalline material. However, the spotted ring pattern in the SAED pattern (Figure 2, inset) indicates a slight increase of the size of the coherent scattering domains of MoO_{2-x}. While confirming the formation of monoclinic MoO_{2-x} (Figure S4).

N₂ physisorption measurements (Figure S5C) of the MoO_{2-x} nanowires revealed a mesoporous type II isotherm with H4 hysteresis indicating interparticle mesopores in the nanowires. The BET surface area decreased from 240 m² g⁻¹ (MoC/C) to 152 m² g⁻¹ for the MoO_{2-x} nanowires. The decrease in surface area can be explained by the removal of the microporous carbon framework as CO, the volume change related to the conversion of MoC to MoO_{2-x}, as well as a certain degree of sintering occurring during the second heat treatment. The remaining carbon content was estimated by elemental analysis to be 1.2 wt. %, which is a reduction of 96% compared to the ADM/PB-b-P2VP (Table S1). Raman measurements of the MoO_{2-x} nanowires also confirmed a significant release of carbon through the Boudouard equilibrium (Figure S7).

The robustness of MoO_{2-x} nanowires obtained is evidenced by chemical conversions under retention of the mesostructure. MoO_{2-x} can easily be oxidized with oxygen to MoO₃ with preservation of the mesostructure and a surface area of 50 m² g⁻¹ at a temperature (573 K) low enough to prevent gas phase sintering (Figure 2, Figure S2E).

MoO_{2-x} was furthermore transformed into MoN nanowires via ammonolysis (Figure S2d). As a result of the higher density of the nitride (9.2 cm³ g⁻¹) the BET surface area dropped to 36 m² g⁻¹ irrespective of the preservation of the mesostructure (Figure 2 and Figure S5D). The catalytic activity of the MoN nanowires was tested in the decomposition of NH₃. Preliminary activity tests revealed an activation energy of 131 kJ mol⁻¹ (Figure S6), which is in-between our previous results obtained for 1D MoC/C (127 kJ mol⁻¹) and hexagonally ordered MoC/C (156 kJ mol⁻¹) nanocomposites, respectively.^[16,22]

In summary, we have realized a reaction pathway for mesostructured MoO_{2-x}, MoN, and MoO₃ nanowires. The synthesis concept involves two heating steps and carbon removal is assisted by the Boudouard equilibrium. It is the Boudouard equilibrium, which enables the avoidance of vapor-phase sintering of MoO₃ into micrometer sized crystals which is accompanied by the loss of the mesostructure. The use of CO₂ as mild oxidation agent fixes $p(\text{O}_2)$ at a level where Mo^{IV} is thermodynamically stable while carbonaceous material is oxidized to CO. In addition, at the applied temperature

regime the reduction potential of the generated CO is low enough to avoid further reduction of MoO_{2-x} to sub-stoichiometric oxides or elemental Mo. The resulting MoO_{2-x} nanowires show high specific surface area and the robust mesostructure allows for chemical conversion into MoO₃ and MoN. MoN nanowires are active in the catalytic decomposition of NH₃. We can, therefore, label our approach as a general pathway towards mesostructured refractory materials.

Acknowledgements

We thank Professor R. Schlögl (Fritz-Haber Institut, Berlin) for access to HRTEM, Prof. F. Schüth (Max Planck Institute, Mülheim) for catalytic tests. This work was supported by the German Science Foundation (Grant SFB 840).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Boudouard equilibrium · mesostructuring · molybdenum oxide · nanowires · oxygen fugacity

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13968–13972
Angew. Chem. **2017**, *129*, 14156–14160

- [1] X. Chen, T. Zhang, M. Zheng, Z. Wu, W. Wu, C. Li, *J. Catal.* **2004**, *224*, 473–478.
- [2] T. Ressler, A. Walter, Z.-D. Huang, W. Bensch, *J. Catal.* **2008**, *254*, 170–179.
- [3] Z. Huang, W. Bensch, W. Sigle, P. A. van Aken, L. Kienle, T. Vitoya, H. Modrow, T. Ressler, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 244–253.
- [4] H. Bin Wu, B. Y. Xia, L. Yu, X.-Y. Yu, X. W. (David) Lou, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6512.
- [5] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2526.
- [6] T. Brezesinski, J. Wang, S. H. Tolbert, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 146–151.
- [7] R. S. Yelamanchili, Y. Lu, T. Lunkenbein, N. Miyajima, L. T. Yan, M. Ballauff, J. Breu, *Small* **2009**, *5*, 1326–1333.
- [8] M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu, A. H. E. Müller, *Small* **2012**, *8*, 2636–2640.
- [9] M. Müllner, T. Lunkenbein, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1802–1810.
- [10] M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A. H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6981–6988.
- [11] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 381–387.
- [12] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701.
- [13] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.
- [14] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83–114.
- [15] J. Lee, M. Christopher Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 222–228.
- [16] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12892–12896; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13066–13070.

- [17] T. Lunkenbein, M. Kamperman, M. Schieder, S. With, Z. Li, H. Sai, S. Förster, U. Wiesner, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6238.
- [18] H. J. Hwang, M. Toriyama, T. Sekino, K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 2193–2199.
- [19] A. Magnéli, G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1378–1381.
- [20] R. P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart, R. T. Grimley, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1363.
- [21] T. Lunkenbein, M. Schieder, C. Bojer, A. H. E. Müller, J. Breu, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2012**, *226*, 815–826.
- [22] M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. vom Stein, G. Auffermann, T. Löbling, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1829–1834.
- [23] P. E. Blackburn, M. Hoch, H. L. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 769–773.
- [24] O. Glemser, R. V. Haeseler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 168–181.
- [25] J. Berkowitz, M. G. Inghram, W. a. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 842.

Manuscript received: November 4, 2016

Version of record online: January 3, 2017



Supporting Information

Template Removal via Boudouard Equilibrium Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Martin Schieder[†], Carina Bojer[†], Julia vom Stein, Sebastian Koch, Thomas Martin, Holger Schmalz, Josef Breu,^{} and Thomas Lunkenbein^{*}*

anie_201610786_sm_miscellaneous_information.pdf

Synthesis of poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) diblock copolymer

Synthesis of the poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) diblock copolymer (PB-*b*-P2VP) was used as published elsewhere.^[1] The BV contained 19 wt % PB and had molar mass dispersity \bar{M}_w of 1.02 and molecular weight of 60000 g mol⁻¹ as determined by SEC, MALDI-TOF and ¹NMR experiments. This composition was chosen to obtain hexagonal PB cylinders in a P2VP matrix in the bulk state with PB cylinders embedded in a P2VP matrix. Core-crosslinking of PB-*b*-P2VP films were carried out as published elsewhere.^[2]

Synthesis of molybdate hybrid material

Hybrid materials were synthesized by dropwise addition of a dispersion of 200 mg PB-*b*-P2VP in 1000 ml of aqueous HCl (0.001 molar) to a solution of 800 mg ammonium dimolybdate (ADM) ((NH₄)₂Mo₂O₇) (ABCR) in 1000 ml aqueous HCl (0.001 molar) under vigorous stirring. Addition of the template solution instantly leads to the formation of slightly yellow precipitate. The suspension was then aged for another 30 min. The yellowish precipitate was collected, purified by centrifugation (8500 rpm, 10 min) and washed seven times with water to remove residual chloride, ammonium, and excess of molybdate. Finally, the hybrid material was freeze-dried.

Thermal treatment procedure

All thermal treatments were carried out in a closed tube furnace. Carbidization (973 K with a ramping rate of 3 K min⁻¹) was performed under constant Argon flow for 2 h according to the literature.^[3] The oxidative removal of carbon was achieved under CO₂ (4.5, Riessner) flow for 10 h (973 K with a ramping rate of 3 K min⁻¹). Nitridation was carried out under NH₃ (BOC grade, 3.8N) flow for 12 h (973 K with a ramping rate of 3 K min⁻¹). Oxidation was done under O₂ flow at 573 K for 12 h.

Characterization

PXRD (powder X-ray diffraction) patterns were recorded using a PANalytical X'pert Pro diffractometer fitted with a solid state X'Celerator detector. The diffractometer was operated with Cu K α radiation (1.5418 Å, 40 kV, 40 mA) in reflection mode. Temperature dependent PXRD measurements were done in an Anton-Paar XRK 900 reaction chamber. The powder was heated stepwise up to 1173 K under CO₂ atmosphere and measurements were recorded in steps between 25 K to 100 K after 10 min of equilibration. N₂ physisorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb 1. Prior to measurements the samples were degassed in high vacuum at 293 K for 24 h. Specific surface areas were calculated using five-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. TEM (transmission electron microscopy) and HRTEM measurements were recorded on a Cs corrected FEI TITAN 80-300 using an acceleration voltage of 300 kV. The samples were placed on lacey carbon coated copper grids. TG-MS (thermogravimetric analysis coupled with mass spectroscopy) was performed with a Netzsch STA 449 from 298 K to 1273 K in CO₂. The heating rate was 3 Kmin⁻¹. Elemental analyses were carried out using an Elementar Vario EL III. The catalytic activity was tested in a fixed-bed reactor equipped with a quartz tube (6 mm diameter) fitted with a porous quartz frit. The reactor was loaded with about 50 (\pm 1) mg catalyst materials. For testing the catalytic activity, the reactor was fed with pure ammonia (BOC grade 3.8N, SV 15 l gcatalyst⁻¹ h⁻¹). In a typical NH₃ conversion experiment, the reactor temperature was raised from 573 K to 1073 K with heating steps of 50 K (16.7 Kmin⁻¹). At each temperature step, the reaction was equilibrated for 30 minutes. Within the 30 minutes, four data points were recorded under steady-state conditions. Reaction products were analyzed using a micro gas chromatograph Agilent 3000 Micro Gas Chromatograph (MolSieve 5A and PLOT U columns and TCD detector, H₂ and Ar as carrier gases). Raman measurements were performed using a WITec alpha 300 RA+. Excitation was done using a laser with a wavelength of 532 nm. The measurements were performed with a UHTS 300 spectrometer using an Andor black-illuminated EMCCD.

Table S1. Structural details of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material, carbide material after pyrolysis in argon, oxide material after template removal in CO₂ atmosphere and nitride after ammonolysis.

	ADM/PB- <i>b</i> -P2VP	MoC/C	MoO _{2-x}	MoN	MoO ₃
Diameter core ^{a)} /nm	-	12 ± 1 nm	14 ± 1 nm	-	-
Diameter brush ^{a)} /nm	41 ± 7 nm	33 ± 5 nm	32 ± 6 nm	28 ± 7 nm	47 ± 10
BET surface area /m ² g ⁻¹	69	240	152	36	50
C/H/N content /wt%	34.2/3.6/4.4	19.8/0.3/0.5	1.2/0.4/0.2	0.9/0.3/11.8	-
Phase (JCPDS)	-	MoO _x C _y	MoO ₂ (32-0671)	MoN (25-1367)	MoO ₃ (00-005-0508)
Crystallinity	amorphous	amorphous	nanocrystalline	nanocrystalline	nanocrystalline

a) From TEM analysis

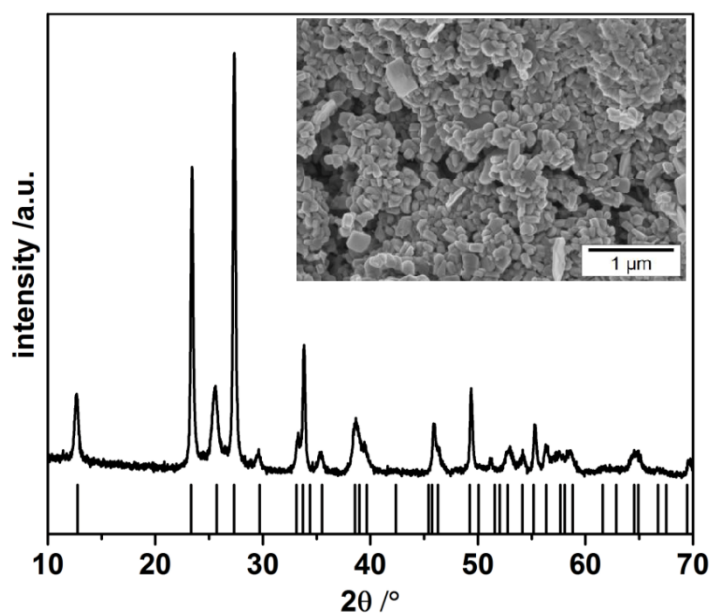


Figure S1. PXRD measurement with tick marks of MoO₃ (JCPDS 00-005-0508).

and REM image (inset) of ADM precursor after calcination in air at 773 K for 2h.

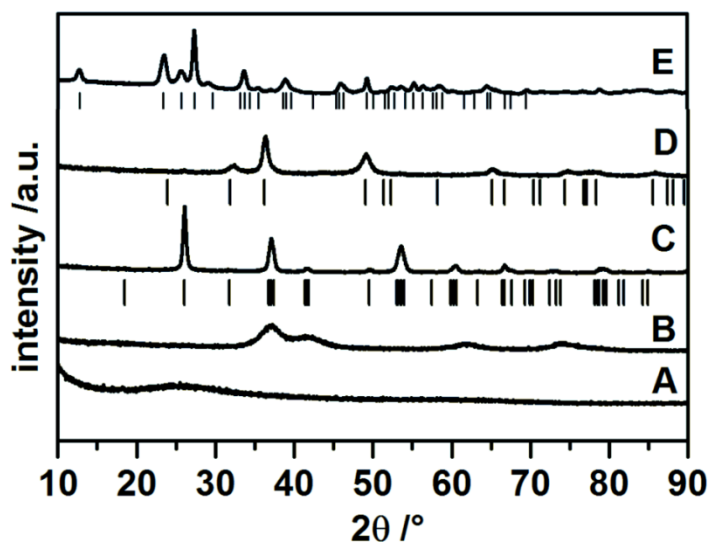


Figure S2. PXRD measurements of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material (A), MoC/C after carburization (B), MoO_{2-x} after pyrolysis in CO₂ atmosphere (C) with tick marks of MoO₂ (JCPDS 32-0671), MoN after ammonolysis (D) with tick marks of MoN (JCPDS 25-1367) and MoO₃ after oxidation of MoO_{2-x} in oxygen atmosphere (E) with tick marks of MoO₃ (JCPDS 00-005-0508).

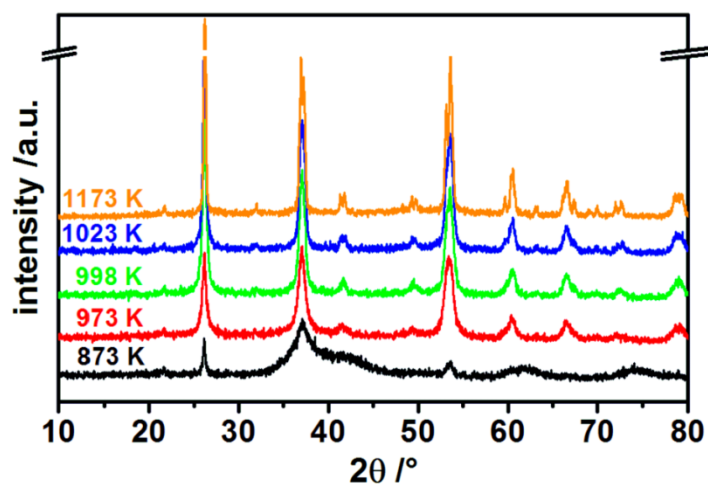


Figure S3. Temperature dependant PXRD measurements of MoO_{2-x} at 873 K (black), 973 K (red), 998 K (green), 1023 K (blue) and 1173K (orange) in CO₂ atmosphere.

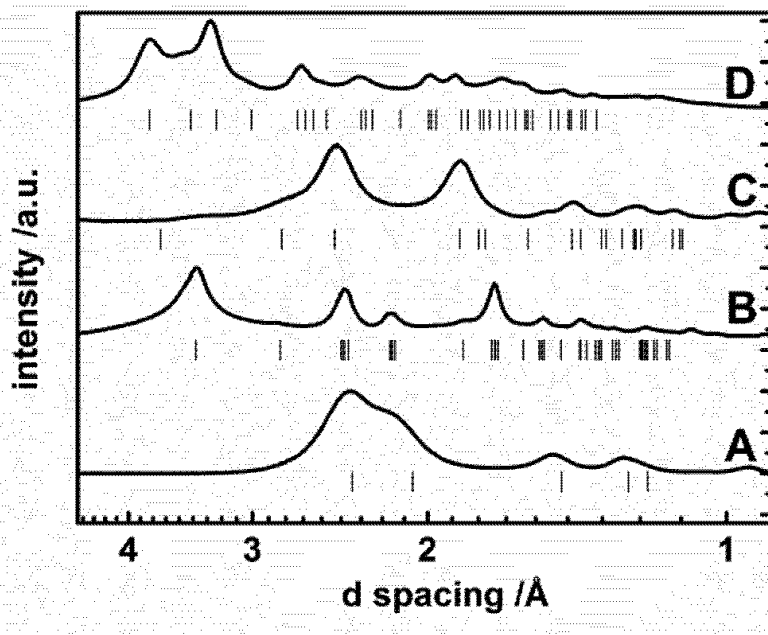


Figure S4. Radial average of the corresponding SAED patterns presented in Figure 2: (A) MoC/C, (B) MoO_{2-x}, (C) MoN and (D) MoO₃. The ticks denote expected reflex positions of MoC (JCPDS: 15-0457), MoO₂ (JCPDS: 32-0671), MoN (JCPDS: 25-1367) and MoO₃ (JCPDS: 00-005-0508), respectively.

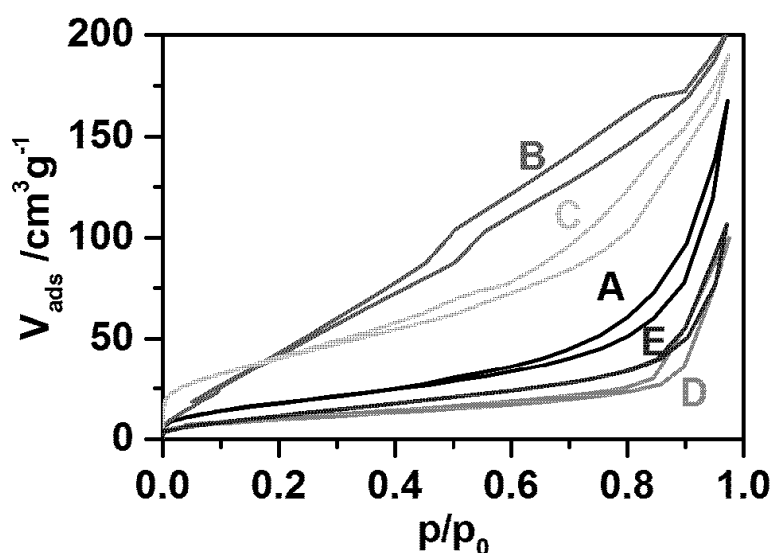


Figure S5. N₂-physorption measurements of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material (A), MoC/C after carburization (B), MoO_{2-x} after pyrolysis in CO₂ atmosphere (C), MoN after ammonolysis (D) and MoO₃ after oxidation of MoO_{2-x} in oxygen atmosphere (E).

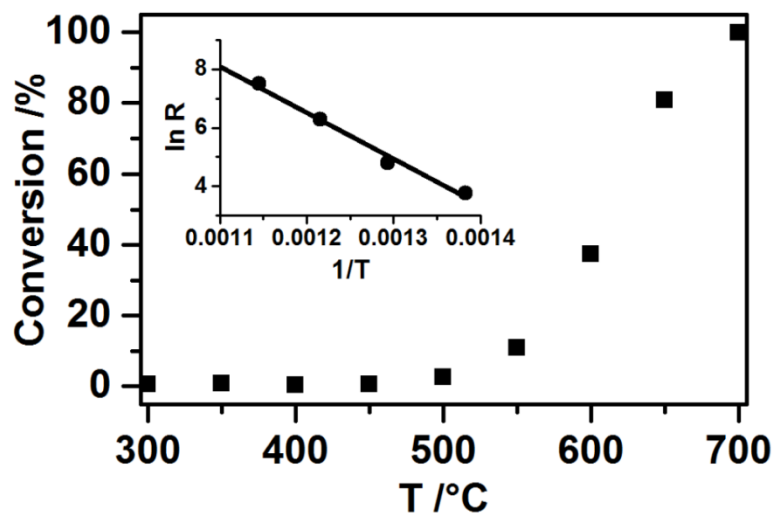


Figure S6. Catalytic decomposition of NH_3 over MoN nanowires; Inset: Arrhenius Plot obtained from decomposition of NH_3 over MoN.

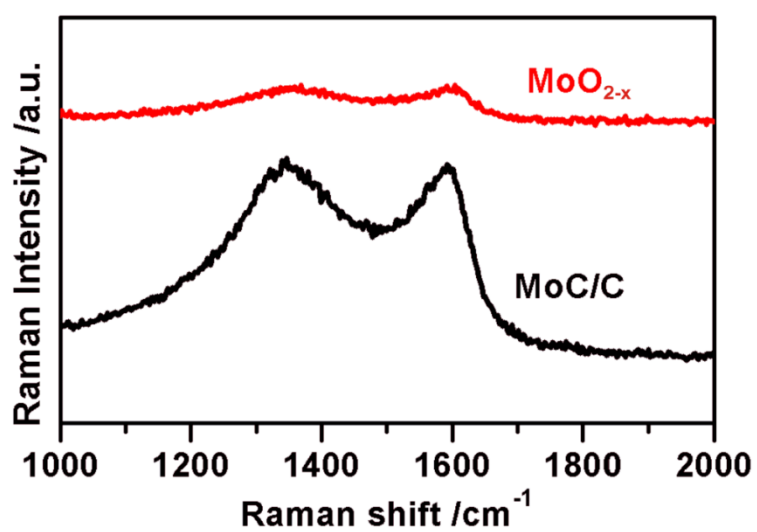


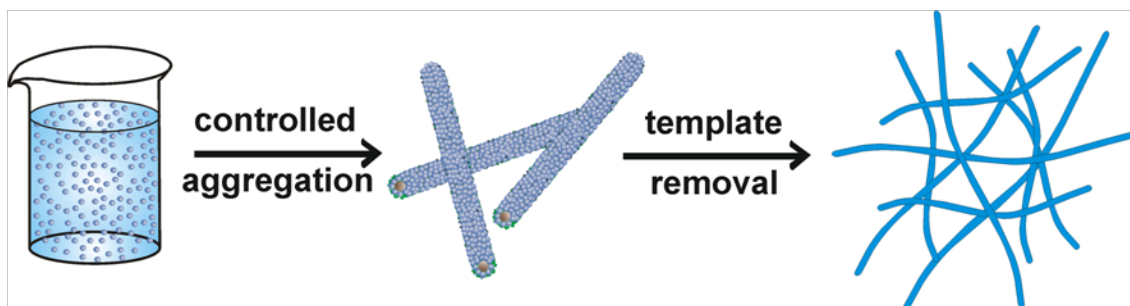
Figure S7. Raman measurement of MoC/C and MoO_{2-x} nanowires.

- [1] A. Walther, A. S. Goldmann, R. S. Yelamanchili, M. Drechsler, H. Schmalz, A. Eisenberg, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3254–3260.
- [2] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 381–387.
- [3] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 12892–12896.

Anhang A.2

Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes

Copyright 2017 Elsevier. Used with permission from Carina Bojer, Judith Schöbel, Thomas Martin, Michael Ertl, Holger Schmalz und Josef Breu, Appl. Cat. B., **2017**, 204, 561-565.





Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes

Carina Bojer^a, Judith Schöbel^b, Thomas Martin^a, Michael Ertl^a, Holger Schmalz^b, Josef Breu^{a,*}

^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^b Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 September 2016

Received in revised form

23 November 2016

Accepted 1 December 2016

Available online 5 December 2016

Keywords:

Wastewater treatment

Photocatalyst

Ciprofloxacin

ZnO nanotubes

Mesostructured

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were mesostructured by polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) cylindrical polymer brushes as a template. Loading the positively charged vinylpyridine block with ZnO nanoparticles produced hybrid rods with high aspect ratio. Mesostructured ZnO nanotubes obtained by pyrolytic template removal show high activity in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin using a continuous flow reactor and irradiation with terrestrial solar spectrum. In comparison with Degussa P25, a titanium dioxide photocatalyst, the degradation is 2.9 times faster. Due to its non-woven microstructure, the photocatalyst, moreover, can be easily separated from fluid reaction media by filtration.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Active pharmaceutical ingredients like beta blockers, antiparasitics or antibiotics have been detected in considerable quantities in wastewater and even in drinking water [1]. In Europe, the most commonly prescribed quinolone antibiotic is ciprofloxacin. It is applied to skin infections and sexually transmitted diseases [2]. Ciprofloxacin belongs to the family of fluoroquinolones and is a broad-spectrum antibacterial compound used in private households, veterinary medicine and hospitals. Focusing on hospitals a daily water consumption of 260–940 L per bed is usual. This wastewater has an antibiotics pollution e.g. with ciprofloxacin up to 101 $\mu\text{g L}^{-1}$ [3,4].

Clinical wastewater consequently needs pretreatment before it can be handled by community wastewater facilities triggering intensive research into methods and active catalysts for the degradation of these medical pollutants [5]. One promising approach is advanced oxidation processes (AOPs). In AOPs a reactive radical species is in situ generated by energy like solar energy, which is

one of the most abundant clean energy sources available [6–8]. Promising photocatalysts in environmental waste management systems are amongst others titanium dioxide (TiO_2), zinc oxide (ZnO), iron(III) oxide (Fe_2O_3) or vanadium(V) oxide (V_2O_5) [9–11].

ZnO is an important direct wide bandgap II–VI semiconductor with a bandgap of 3.37 eV [12]. Its large exciton binding energy of 60 meV the good biocompatibility, low costs, strong oxidation ability and mechanical strength are reasons for the potential applications in photocatalysis [13–17].

2. Photocatalysis of ciprofloxacin in clinical wastewater treatment

Most active pharmaceutical ingredients are formulated as ions to assure solubility in body fluids. Therefore, very commonly carboxylate groups are introduced into the molecular structure and at pH values above ≈ 6 such molecules carry a negative charge [18]. Ciprofloxacin has its isoelectric point (zwitterion) at pH 7.4 resulting from the pK_a values of 6.09 for the carboxylic group and 8.74 for the nitrogen of the piperazinyl ring [19]. At the same time the surface of oxidic semiconductors also carries a negative charge above an pH value higher than the point of zero charge (PZC). For hospital wastewater typically an average pH of around 8 was determined

* Corresponding author.

E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de (J. Breu).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.003>

0926-3373/© 2016 Published by Elsevier B.V.

[3,20]. It happens that this pH is between the PZC of rather acidic TiO_2 and more basic ZnO. Consequently, the surface of Degussa P25 (P25) with a PZC of 6.9 is negatively charged [21] while the ZnO surface with a PZC of 9.3 will be positively charged at the pH of typical hospital sewage [22]. Since, as mentioned above, ciprofloxacin is anionic in alkaline conditions, it is expected that adsorption of ciprofloxacin on the ZnO surface should be electrostatically favored contrary to the disfavored adsorption at the like-charged P25 surface. In this line, it has been reported that the photodegradation of the anionic pollutant RED-3BA on TiO_2 was more efficient at pH 4 compared with tests at pH 7 and pH 11, values above the PZC of TiO_2 where the surface of the photocatalyst become negatively charged [23].

While in a first approximation, efficiency increases with the surface area of the catalyst, photodegradation in a fluid medium like clinical wastewater treatment requires the separation from the wastewater e.g. by filtration or in continuous flow reactors. Consequently, mesostructuring of nanoparticles as applied in this work represents a good compromise between maximizing the catalyst surface and the possibility to separate or recycle the catalyst. Hence, it is necessary to build macroscopic structures of nanoparticles like nanotubular aggregates.

In this work, ZnO nanotubes were prepared by self-assembly of ZnO nanoparticles using electrostatic interactions between ZnO nanoparticles and the block copolymer template (Scheme 1). This mesostructured ZnO obtained after pyrolysis is compared to P25 in respect to the photodegradation efficiency of ciprofloxacin.

3. Materials and methods

3.1. Chemicals

If not mentioned otherwise, all chemicals were purchased from Sigma Aldrich, Germany and used as obtained.

3.2. Preparation of the block copolymer template

The polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (BV) diblock copolymer precursor used for the preparation of cylindrical polymer brushes (CPBs) was synthesized via living anionic polymerization in THF. Details on the diblock copolymer synthesis can be found in the Supplementary Information. To obtain the positive charged CPBs first 1 g of diblock copolymer was dissolved in 20 mL chloroform with 0.1 g of the photoinitiator Lucirin TPO (BASF). The solvent was allowed to evaporate slowly and resulted in hexagonally packed cylinders of polybutadiene (PB) segments in a poly(2-vinylpyridine) (P2VP) matrix. The PB core of the CPBs in the cast film was crosslinked using a UV-lamp (each side 2 h). The crosslinked polymer film (1 g) was dissolved in 200 mL chloroform and a tenfold excess of iodomethane solution (99 %, 3 mL) was dropwise added. After one day the precipitated product was washed and freeze dried.

3.3. Preparation of ZnO nanoparticles

ZnO nanoparticles were synthesized following a slightly modified published protocol [24]. Zinc acetate dihydrate (8.76 g, 0.04 mol) was dissolved in boiling ethanol (400 mL, 10 min). Lithium hydroxide monohydrate (2.348 g, 0.056 mol) was dissolved in ethanol (400 mL, 15 min) using ultrasonification. The lithium hydroxide solution was added to the zinc acetate solution at room temperature and directly cooled to 0 °C. The resulting ZnO nanoparticles were purified by precipitation in *n*-heptane (4 L) and subsequently redispersed in ethanol (500 mL).

3.4. Preparation of ZnO nanotubes

In a typical ZnO/BV hybrid material synthesis (1 g) with a weight ratio of 4:1, the ZnO nanoparticle dispersion (800 mg ZnO) was dropwise added to the BV solution (200 mg, 1 g L⁻¹ in DMSO). After 2 h the hybrid material was dialyzed against DMSO and washed with DMSO and water.

Template removal was done in a tube furnace with a heating and cooling rate of 180 °C h⁻¹ and a maximum temperature of 490 °C which was hold for 5 min.

3.5. Photocatalytic degradation tests

For photocatalytic degradation of ciprofloxacin, 14 mg of the catalyst were added on a glass microfiber filter (Whatman, 37 mm diameter). The filter was adjusted in a self-constructed continuous flow reactor (Scheme S1). A ciprofloxacin solution (0.4 L, 2×10^{-5} mol L⁻¹) circulated through the reactor with an irradiated volume of 0.1 L and a flow rate of 12 L h⁻¹. The remaining volume is necessary to maintain a continuous circulation of the ciprofloxacin solution. After every 5–15 min of irradiation with solar spectrum from a 300 W Xenon lamp using an AM1.5 filter (1000 W m⁻²), the ciprofloxacin concentration was determined photometrically by UV–vis.

3.6. Instruments and measurements

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed applying a STOE Stadi P diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation, equipped with a Mythen 1 K silicon strip-detector. Rietveld analysis was performed with TOPAS Academic applying a fundamental parameters approach for profile fitting. Implemented macros were used to obtain crystallite sizes. Assuming spherical particles resulted in a volume weighted average crystallite size.

Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed with a Malvern Zetasizer NS measuring three times 20 s at room temperature.

Transmission electron microscopy (TEM) images were taken on a Zeiss CEM 922 at accelerating voltages of 200 kV. All samples with the exception of the polymer film were prepared on a copper grid (200 mesh) with a carbon film by drop coating from ethanolic solution. The polymer film was cut ultrathin (30–80 nm) with a Reichert-Jung Ultracut E equipped with a diamond knife.

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were measured with a scanning electron microscope, LEO 1530 FESEM, equipped with a field emission cathode. All samples were drop-coated on a silicon wafer and sputtered with platinum. Energy dispersive X-ray scattering was performed with 20 kV.

Determination of surface area with N_2 was conducted at 77 K on a Quantachrome Autosorb 1 after degassing the sample at 363 K for 12 h.

Photocatalytic measurements were done in a continuous flow reactor with a flow rate of 10 L h⁻¹. Irradiation was done using a LOT Quantum Design 300 W Xe Arc Lamp (LSN254) with an AM1.5 filter.

UV–vis absorption spectra were measured by a Varian Cary 300 spectrometer using Hellma precisions cells made of Quartz SUPRASIL (type 100-QS, light path 10 mm).

PZC of ZnO nanotubes was determined using a ParticleMetrix Stabizer PMX 200C. 50 mg ZnO nanotubes in 10 mL water with a pH of 10.5 (adjusted with 0.01 M NaOH) were titrated with 0.05 M HCl until the streaming potential was 0.



Scheme 1. (A) Methylated cationic cylindrical polymer brushes were loaded with (B) ZnO nanoparticles resulting in a (C) ZnO hybridmaterial that was (D) pyrolysed to mesostructured ZnO with a non-woven microstructure.

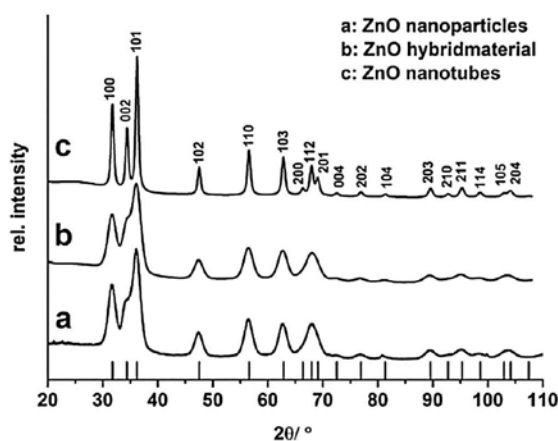


Fig. 1. PXRD pattern of (a) ZnO nanoparticles, (b) hybridmaterial and (c) after template removal with a reference of ZnO (vertical ticks PDF: 00-036-1451) and the Miller's indices.

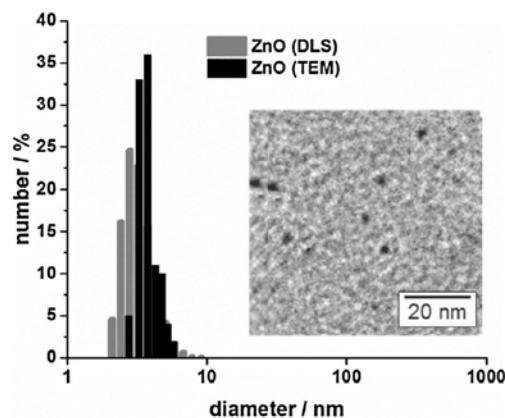


Fig. 2. Particle size distribution of ZnO nanoparticles determined by DLS measurements (dark grey) and TEM images (black). The inset shows a TEM image of ZnO nanoparticles.

4. Results and discussion

4.1. Characterization of the diblock copolymer template

The BV contained 19 wt% PB and had molar mass dispersity \bar{M}_w of 1.02 and molecular weight of $60,000 \text{ g mol}^{-1}$ as determined by SEC (Fig. S1), MALDI-TOF and NMR (Fig. S2) experiments. This composition was chosen to obtain hexagonal PB cylinders in a P2VP matrix in the bulk state. A permanent positive charge of CPBs was obtained by redispersing the core-crosslinked polymer film followed by methylation of the P2VP block. All steps were controlled by TEM micrographs (Fig. S3).

4.2. Characterization of ZnO nanoparticles

Phase purity of ZnO nanoparticles was confirmed by PXRD measurement (Fig. 1a). All peaks can be related to ZnO (marked by vertical ticks in Fig. 1; PDF: 00-036-1451) and the high full width at half maximum (FWHM) of the peaks indicates that nanoparticles were synthesized.

Particle size distributions of ZnO nanoparticles were determined independently by DLS (Fig. 2 dark grey) and TEM (Fig. 2 black). Average crystallite (coherently diffraction domain size) size was obtained by Rietveld analysis of PXRD measurement (Fig. S4, Table S1) [25]. DLS gives a number weighted apparent hydrodynamic diameter of 3.2 nm. As expected, TEM (Fig. 2 inset) and PXRD measurements give slightly different values. Examination of 100 nanoparticles using TEM micrographs yielded a median particle size of 2 nm. Rietveld analysis indicated coherent scattering domains of around 5 nm. TEM images and DLS measurements confirm that there was no aggregation or agglomeration of the nanoparticles.

4.3. Formation of ZnO nanotubes

ZnO nanoparticles are surface modified with acetate and therefore carry a negative charge that allows for a robust hybrid formation driven by electrostatic interactions with the positively charged CPBs [26]. As judged by the diffraction pattern, hybrid formation does not affect the crystallite size nor the phase purity (Fig. 1b). All peaks can be assigned to wurtzite. The CPBs are amorphous and contribute no peaks. Upon template removal by calcinations, the FWHM of the peaks decreases. As expected the nanocrystals grow during calcination but less than expected for a heat treatment at 490°C . Rietveld refinements (Figs. S4–S6, Table S1–S3) yield in an average coherent scattering domain of 4.49(4)–5.05(4) nm for the nanoparticles, 4.21(5)–4.56(5) nm for the hybridmaterial and 12.0(1)–15.1(1) nm for calcinated material, respectively. Apparently the confinement to one dimension limits the crystallite growth.

The pristine unloaded CPBs have diameters of approximately $100 \pm 11 \text{ nm}$ and the PB core $30 \pm 9 \text{ nm}$ [27]. The diameter of the hybridmaterial is around 55 nm (Fig. 3). The contraction of the P2VP corona is in good agreement with similar work on TiO_2 hybrid formation [28]. The rods of hybridmaterial have high aspect ratio and the core shell structure was preserved (grey value analysis Fig. 3B inset). After drying of the hybridmaterial the wormlike character can still be observed and a non-woven microstructure is formed by self-assembly (Fig. 3A). The surface area of dried hybridmaterial determined by Brunauer–Emmett–Teller measurements with nitrogen physisorption was $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fig. 4A).

Finally the loaded CPBs were calcinated in air at 490°C . The polymer template was removed during temperature treatment. The nanorods are converted into nanotubes as evidenced by a grey scale analysis (Fig. 3C, D and inset). Elemental analysis proved that carbon was completely removed (less than 0.1%) during temperature

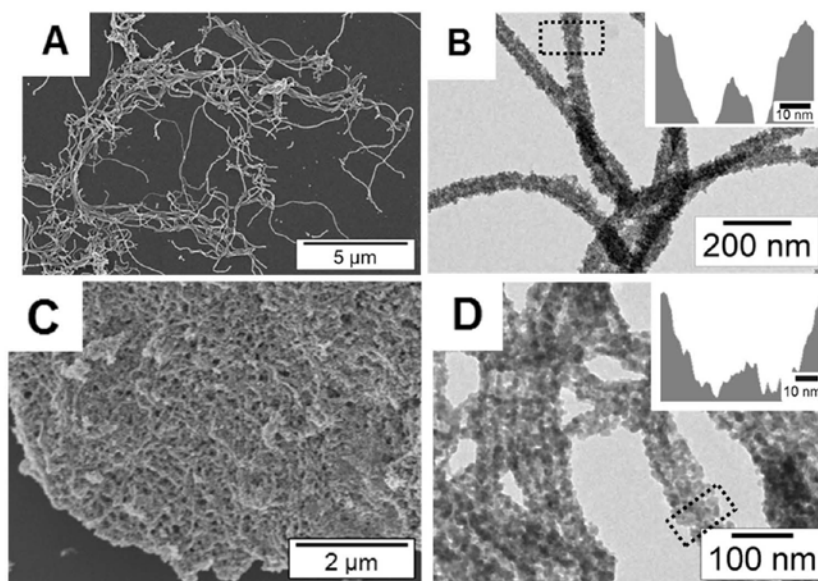


Fig. 3. (A) SEM and (B) TEM micrographs of the ZnO hybridmaterial; and (C) SEM and (D) TEM micrographs after template removal. Inset in B and D are grey value analyses performed with the package “image J”.

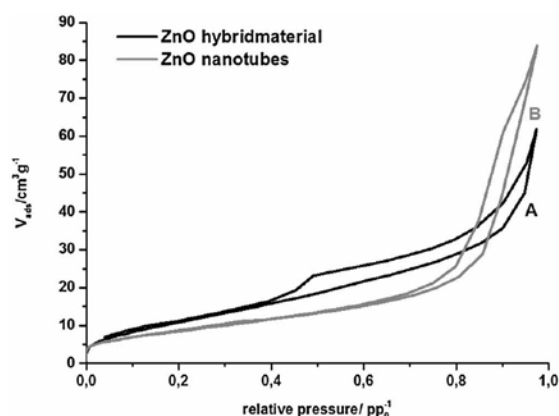


Fig. 4. N_2 -sorption isotherm of (A) ZnO hybridmaterial (black) and (B) ZnO nanotubes (dark grey).

treatment. Due to the crystal growth, the surface area decreased from $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fig. 4). The amount of ZnO was determined by EDX measurements to be 96 wt% for ZnO nanotubes (Fig. S8).

4.4. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin

Preliminary test for photochemical wastewater treatment with the calcinated material demonstrated activity using a terrestrial solar spectrum. The band gap of ZnO nanotubes was determined using UV–vis reflectance spectra of the powdered samples. The absorption data were calculated applying the Kubelka–Munk relation for diffuse reflectance data and yielded a band gap of 3.55 eV (Fig. S9) [29]. The PZC of 8.9 of synthesized ZnO nanotubes was determined by pH dependant streaming potential measurements and is in good agreement with the literature [21]. After an irradiation time of 120 min a comparative measurement without catalyst

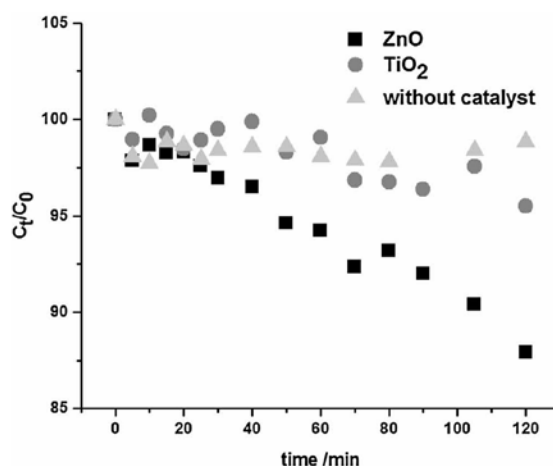


Fig. 5. Time dependent decrease of ciprofloxacin during irradiation with ZnO nanotubes (black squares), P25 (dark grey circles) and without catalyst (light grey triangles).

showed that $\approx 1\%$ of ciprofloxacin was degraded (Fig. 5 light grey triangles). After an irradiation time of 120 min, ZnO nanotubes have degraded 12% of initial ciprofloxacin concentration (Fig. 5 black squares) while P25 degraded only 5% (Fig. 5 dark grey circles). In comparison with P25, the ZnO nanotube catalyst is significantly more efficient at pH8. The higher efficiency is observed despite a lower surface area of mesostructured ZnO as compared to P25 ($56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [30].

The apparent rate constant k' can be calculated by the gradient of $\ln C_0/C_t = f(t)$ because the degradation follows a pseudo-first order kinetics. The k' value without catalyst equals $2.86 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. ZnO nanotubes have a k' value of $9.61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ as compared to P25 with $k' = 3.36 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (Fig. 6). Degradation with as little as 3.5 ppm of ZnO nanotubes is more than 33 times faster as with-

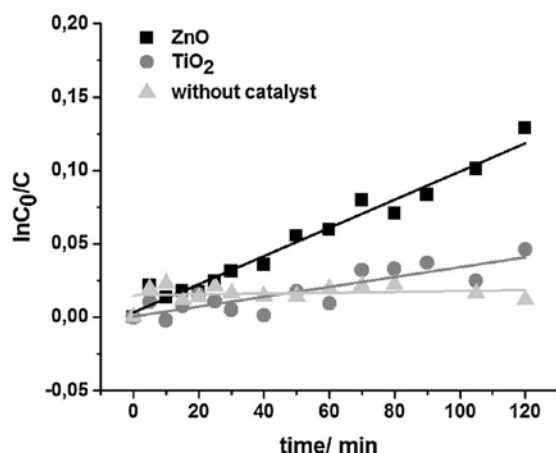


Fig. 6. First order kinetics plots for ZnO nanotubes (black squares), P25 (dark grey circles) and without catalyst (light grey triangles).

out a catalyst. Compared to P25, ZnO nanotubes are 2.9 times more efficient. A possible explanation is the electrostatically favoured adsorption of ciprofloxacin on the positively charged ZnO surface as mentioned earlier. Obviously the photocatalytic degradation is also highly influenced by the separation of electron hole pairs [31]. Cavaleri et al. determined a decay time of 50 ps for ZnO nanocrystals of comparable size [32]. It has recently been shown for ZnO single crystals of varying habitus that the recombination probability is influenced by the aspect ratio and surface defects [33]. Mesostructuring of nanocrystalline ZnO into tubular structures as done here might influence both surface defects and aspect ratio and thus may have some influence on photocatalysis. This influence will be superimposed on the effect of surface charge discussed here to be advantageous for the degradation of ciprofloxacin by ZnO.

After the degradation tests, the filter with the ZnO nanotubes and the P25 catalyst was removed and dried. Both catalysts could be quantitatively recovered (14 mg and 13.6 mg of ZnO nanotubes and P25, respectively). No weight loss was observed in the technically benign continuous flow reactor. Contrary to ZnO nanoparticles the mesostructured ZnO nanotubes are big enough to remain completely on the glass microfiber filter. There is no need to use techniques like ultracentrifugation to separate and recycle the ZnO catalyst.

5. Conclusion

In conclusion, we were able to transfer our previous work on TiO₂ hybrid formation with negative charged CPBs on ZnO with positively charged CPBs [27,28,34–37]. At slightly basic pH, as typically found for hospital wastewater, basic ZnO was shown to be clearly superior to more acidic P25 in the photodegradation of ciprofloxacin, a model compound for wide-spread anionic pollutants due to its positive surface charge.

This colloidal route seems to be a general route for mesostructuring transition metal oxide nanoparticles. Even mixtures of different nanoparticles may be structured in the future. So this should allow for much better efficiency in the photocatalytic degradation by e.g. using ZnO and gold or silver nanoparticles.

The mesostructured ZnO with a non-woven microstructure was used in a continuous flow of wastewater applying a terrestrial solar spectrum. The mesostructured ZnO nanotubes showed good activity in degradation of ciprofloxacin and there was no loss of catalyst observed. Using P25 showed 2.9 times lower activity.

Acknowledgment

This work was funded by the Collaborative Research Center (SFB) 840.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.003>.

References

- [1] N.M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, I. Kronberg, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077–5084.
- [2] X. Van Doorslaer, K. Demeestere, P.M. Heynderickx, H. Van Langenhove, J. Dewulf, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 540–547.
- [3] S. Gattiser, L. Brinker, T. Erbe, K. Kümmerer, R. Willmund, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 24 (1996) 90–97.
- [4] R. Lindberg, P.-Å. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tysklind, *Chemosphere* 57 (2004) 1479–1488.
- [5] A. Cincinelli, T. Martellini, E. Coppini, D. Fibbi, A. Katsoyiannis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 3333–3347.
- [6] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [7] N.S. Lewis, *Science* 315 (2007) 798–801.
- [8] G. Rytwo, T. Klein, S. Margalit, O. Mor, A. Naftali, G. Daskal, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 16424–16434.
- [9] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278.
- [10] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water Res.* 88 (2016) 428–448.
- [11] I. Kazeminezhad, A. Sadollahkhani, *Mater. Lett.* 120 (2014) 267–270.
- [12] Z.L. Wang, *ACS Nano* 2 (2008) 1987–1992.
- [13] Ö. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 41301–41404.
- [14] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501–126531.
- [15] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S.C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12540–12541.
- [16] M.A. Mohd Adnan, N.M. Julkapli, S.B. Abd Hamid, *Rev. Inorg. Chem.* 36 (2016) 77–104.
- [17] J. Yu, X. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4902–4907.
- [18] I.J.M. Githinji, M.K. Musey, R.O. Ankumah, *Water Air Soil Pollut.* 219 (2011) 191–201.
- [19] K. Tornaiainen, S. Tammilehto, V. Ulvi, *Int. J. Pharm.* 132 (1996) 53–61.
- [20] C. Boillot, C. Bazin, F. Tissot-Guerraz, J. Droguet, M. Perraud, J.C. Cetre, D. Trepo, Y. Perrodin, *Sci. Total Environ.* 403 (2008) 113–129.
- [21] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 730–741.
- [22] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 214–224.
- [23] N.T. Dung, N. Van Khoa, J.-M. Herrmann, *Int. J. Photoenergy* 7 (2005) 11–15.
- [24] R. Marczak, F. Werner, J.-F. Gnichwitz, A. Hirsch, D.M. Guld, W. Peukert, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4669–4678.
- [25] G. Nabiyouni, M. Seraj, I. Kazeminezhad, B. Ghanbari, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 8047–8053.
- [26] D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H.-J. Sue, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 150–154.
- [27] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 381–387.
- [28] M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu, A.H.E. Müller, *Small* 8 (2012) 2636–2640.
- [29] M.K. Debanath, S. Karmakar, *Mater. Lett.* 111 (2013) 116–119.
- [30] K. Joseph, A. Raj, B. Viswanathan, *Indian J. Chem.* 48 (2009) 1378–1382.
- [31] S. Ikeda, N. Sugiyama, B. Pal, G. Marci, L. Palmisano, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ötani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 267–273.
- [32] J.J. Cavaleri, D.E. Skinner, D.P. Colombo, R.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 5378.
- [33] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu, *Sci. Rep.* 4 (2014) 845–910.
- [34] M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A.H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A.H.E. Müller, *Macromolecules* 45 (2012) 6981–6988.
- [35] M. Müllner, T. Lunkenbein, J. Breu, F. Caruso, A.H.E. Müller, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1802–1810.
- [36] M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. Vom Stein, G. Auffermann, T. Löbbling, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 641 (2015) 1829–1834.
- [37] R.S. Yelamanchili, Y. Lu, T. Lunkenbein, N. Miyajima, L.T. Yan, M. Ballauff, *J. Breu, Small* 5 (2009) 1326–1333.

Supplementary Information

Synthesis of Polybutadiene-block-poly(2-vinylpyridine)

The polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (BV) diblock copolymer was synthesized by sequential living anionic polymerization in a thermostated laboratory autoclave (Büchi AG) using dry THF as solvent. For initiation of the polymerization, 0.54 mL *sec*-BuLi (0.78 mmol, 1 eq) were added to the THF at -70 °C. To this, 13.5 mL butadiene (0.165 mol, 210 eq), which was precooled to -20 °C, were added and the reaction mixture was stirred at -10 °C for 6 h. For analysis an aliquot of the reaction mixture was precipitated from degassed methanol. Then, the reaction mixture was cooled to -70 °C and 0.28 mL 1,1-diphenylethylene (DPE, 1.56 mmol, 2 eq) were added. After stirring for 30 min, 41.4 mL 2-vinylpyridine (2VP, 0.385 mol, 492 eq) were added and stirred for 45 min. The reaction was terminated by addition of 1 mL degassed methanol. The polymer was obtained by precipitation from deionized water. After filtration, the PB-*b*-P2VP diblock copolymer was dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h.

Characterization of the BV diblock copolymer

For size exclusion chromatography (SEC) in THF PSS SDV gel columns (300 x 8 mm, 5 µm particle size) with 10^5 , 10^4 , 10^3 and 10^2 Å pore sizes were used. The signals were recorded by a RI 101 detector from Techlab Shodex and a UV detector (λ = 254 nm) from Knauer. For measurement, a flow rate of 1 mL min⁻¹ at 40 °C was used. The calibration was performed by narrowly distributed PS standards and toluene as internal reference. The dispersity of the PB-precursor was determined to \bar{D} = 1.03 and of the B₁₉V₈₁⁶⁰ diblock copolymer to \bar{D}_m = 1.04.

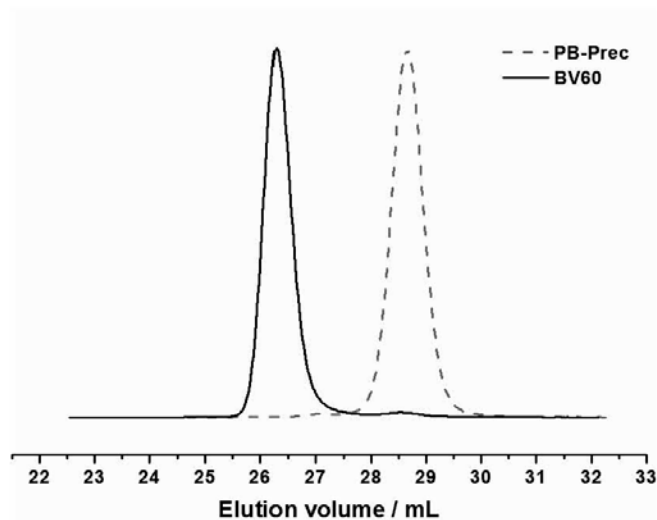


Figure S1: SEC traces of $B_{19}V_{81}^{60}$ (solid line) and the corresponding PB-Precursor (dashed line) in THF.

For determination of the molecular weight of the $B_{19}V_{81}^{60}$ diblock copolymer a combination of MALDI-TOF and ^1H -NMR spectroscopy was used. To this end, the molecular weight of the PB precursor was determined by MALDI-TOF using a Bruker Reflex III in linear mode (Figure 2) equipped with a nitrogen laser (Laser Inc., $\lambda = 337 \text{ nm}$). For sample preparation, the *dried droplet* method was used. Therefore, the matrix *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB, Sigma Aldrich, 99 %, $c = 20 \text{ g L}^{-1}$ in THF) was mixed in a ratio of 20:5:1 with the PB-precursor ($c = 10 \text{ g L}^{-1}$ in THF) and silver trifluoroacetate (Sigma Aldrich, 99.99 %, $c = 10 \text{ g L}^{-1}$ in THF), respectively, before applying $0.5 \mu\text{L}$ per spot of the mixture to the sample target. The solvent was evaporated before measurement yielding a thin film of matrix, polymer and salt. The molecular weight of the PB-precursor was determined to $M_n = 11700 \text{ g mol}^{-1}$.

Using the molecular weight of the PB precursor determined by MALDI-TOF, the signals a, b and c, assigned to the PB protons, of the ^1H -NMR spectrum of the $B_{19}V_{81}^{60}$ diblock copolymer, measured in THF-d_8 (Deutero, 99.5 %) on a Bruker Ultrashield AC300 at 300 MHz, were calibrated in order to determine the molecular weight of the P2VP-block and the overall molecular weight. Comparison of the integrals of the characteristic PB- and P2VP protons yields in the composition of the diblock copolymer (19 wt % PB and 81 wt % P2VP)

and the molecular weight of the P2VP block ($M_n = 48500 \text{ g mol}^{-1}$). The overall molecular weight was calculated to $M_n = 60200 \text{ g mol}^{-1}$.

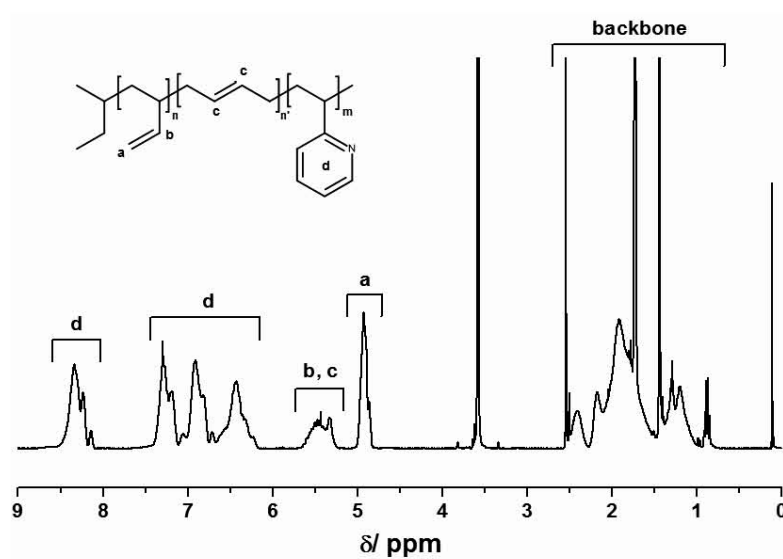


Figure S2: ^1H -NMR spectrum of the $\text{B}_{19}\text{V}_{81}^{60}$ diblock copolymer measured in THF-d_8 .

The polymerfilm containing hexagonal PB cylinders in a P2VP matrix (Fig. S3A) was crosslinked. After dispersing this polymerfilm in HCl a wormlike structure was developed (Fig. S3B). So, the cylindrical morphologie was still intact. This wormlike structure was preserved after methylation of the P2VP groups.

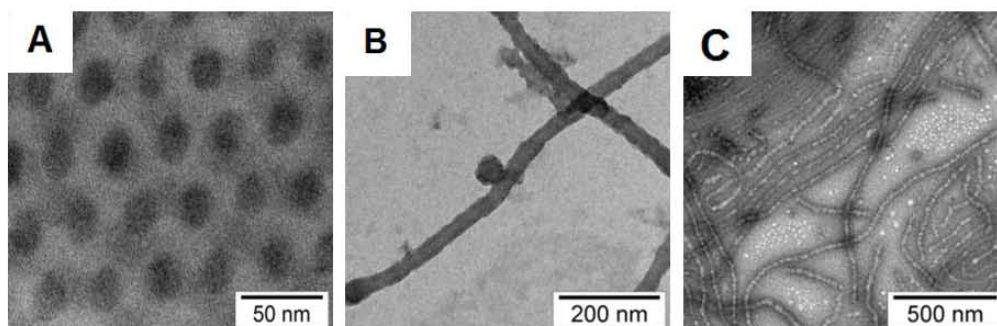
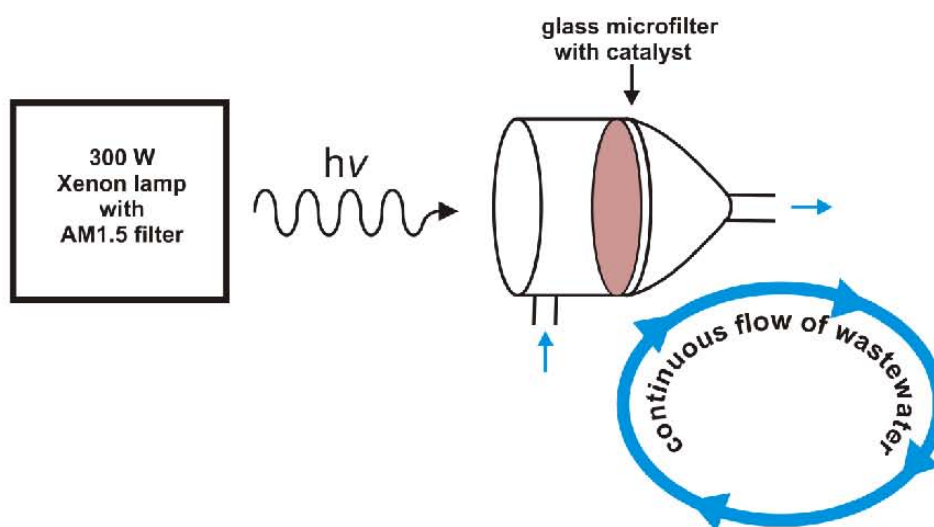


Figure S3: TEM micrographs of A) hexagonally ordered $B_{19}V_{B1}^{60}$ diblock copolymer film after crosslinking, B) CPBs after redispersion of the film in HCl and C) methylated, cationic CPBs dispersed in DMSO (B, C selectively stained with OsO_4).

Design of the photocatalytic reactor



Scheme S1: Schematic alignment of the photocatalytic reactor.

Rietveld data of ZnO nanoparticles, hybridmaterial and ZnO nanotubes

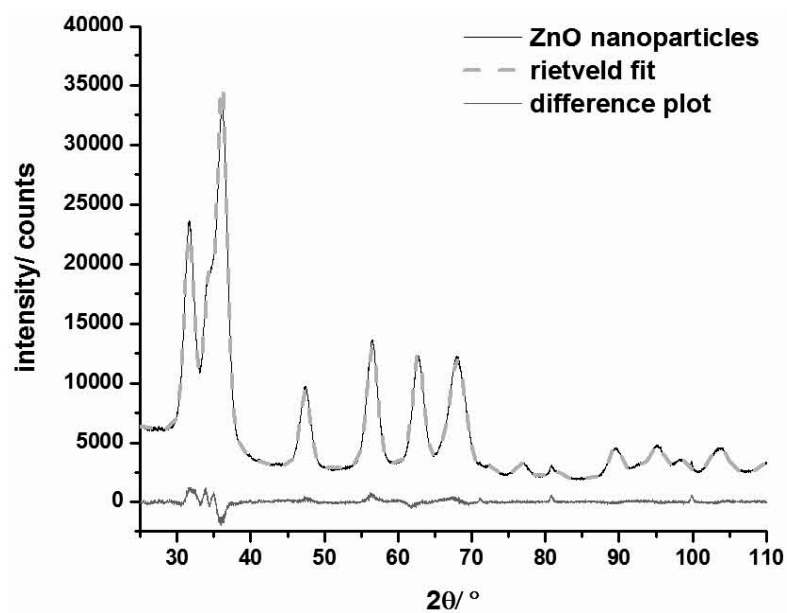


Figure S5: XRD data of ZnO nanoparticles (black), calculated Rietveld refinement (light grey) and difference plot (dark grey).

Table S1: Refinement parameters for ZnO nanoparticles

Space group	P6 ₃ mc
R(wp)	2.87
R(p)	2.26
R(bragg)	1.71
Cell constants [Å]:	
a	3.245(2)
b	3.245(2)
c	5.210(2)
Zero point correction	-0.097(2)

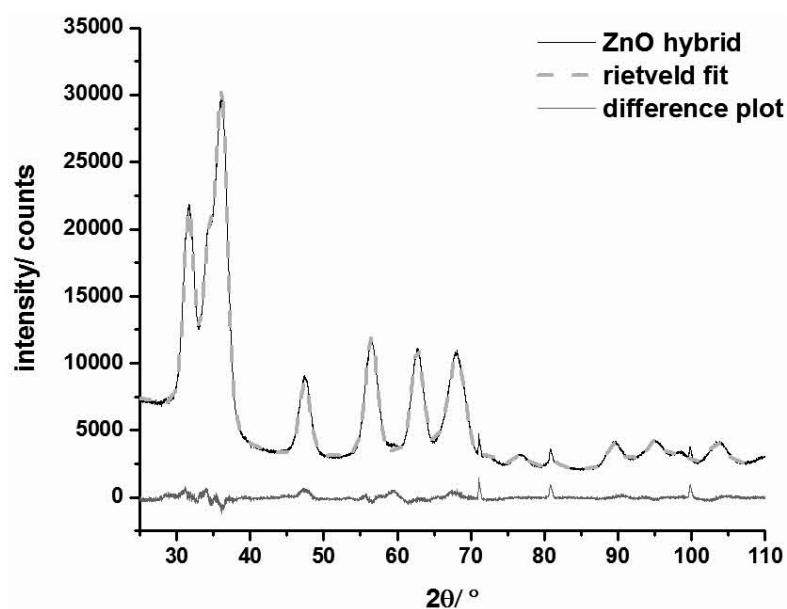


Figure S6: XRD data of ZnO hybridmaterial (black), calculated Rietveld refinement (light grey) and difference plot (dark grey).

Table S2: Refinement parameters for ZnO hybridmaterial.

Space group	P6 ₃ mc
R(wp)	3.37
R(p)	2.27
R(bragg)	1.62
Cell constants [Å]:	
a	3.255(1)
b	3.255(1)
c	5.215(3)
Zero point correction	-0.018(2)

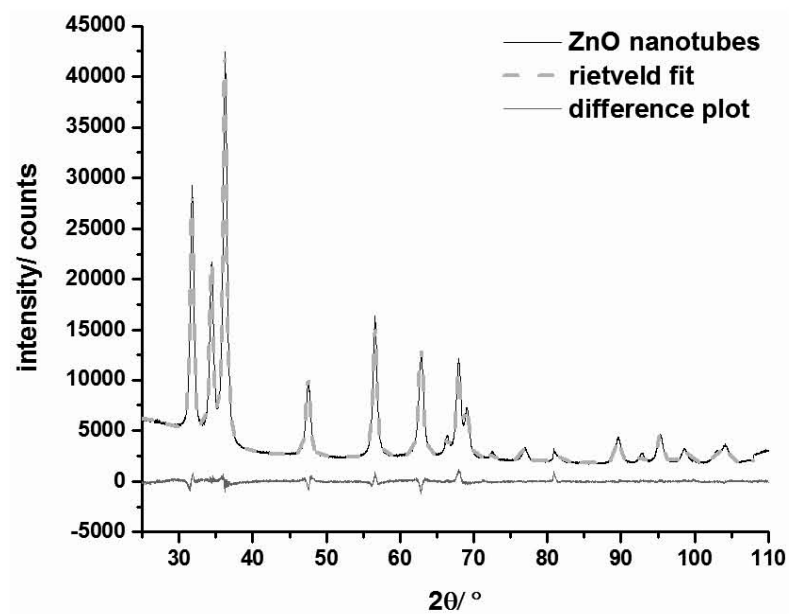


Figure S7: XRD data of ZnO nanotubes (black), calculated Rietveld refinement (light grey) and difference plot (dark grey).

Table S3: Refinement parameters for ZnO nanotubes.

Space group	P6 ₃ mc
R(wp)	3.10
R(p)	2.26
R(bragg)	0.79
Cell constants [Å]:	
a	3.251(2)
b	3.251(2)
c	5.208(4)
Zero point correction	0.015(8)

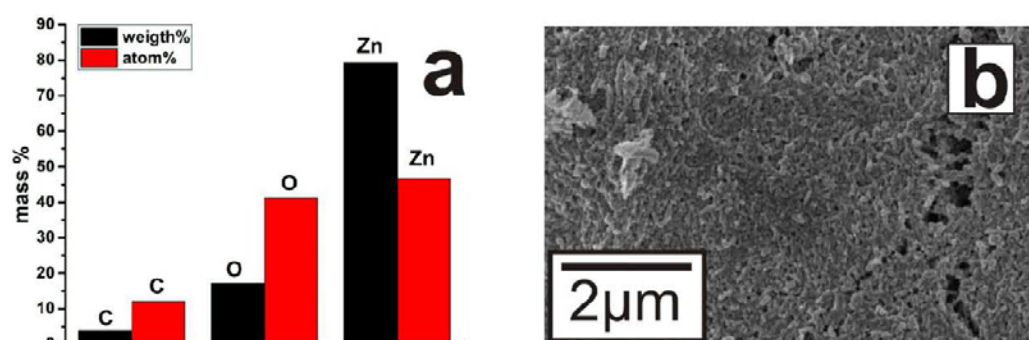


Figure S8: a) Weight- (black) and atom percent (red) of the ZnO nanotubes taken from EDX measurements in the range of b) SEM image.

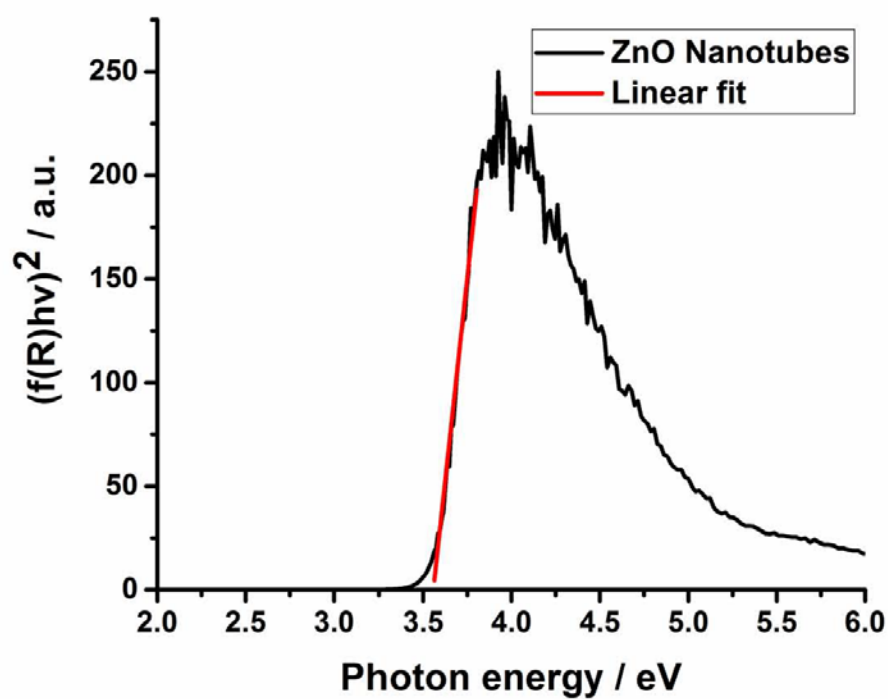
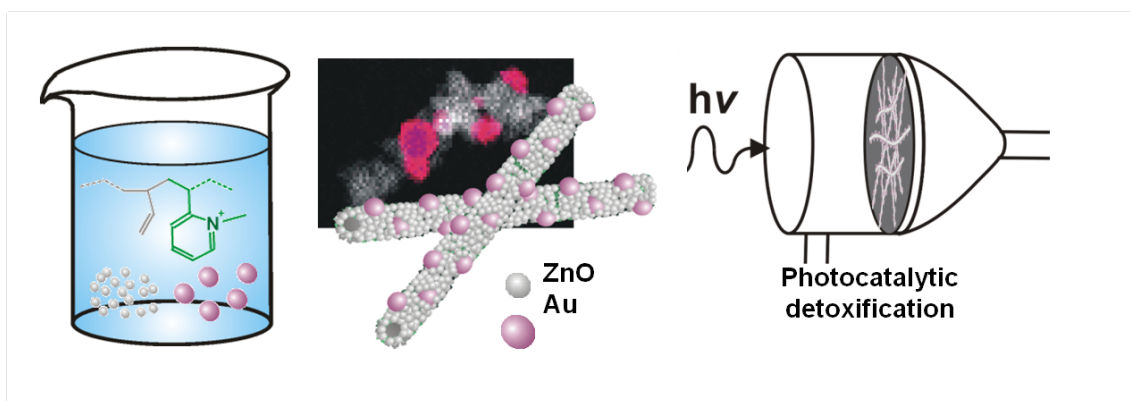


Figure S9: Optical band gap of ZnO nanotubes.

Anhang A.3

Mesostructured ZnO/Au Nanoparticle Composites with Enhanced Photocatalytic Activity

Copyright 2016 Elsevier. Used with permission from Carina Bojer, Judith Schöbel, Thomas Martin, Thomas Lunkenbein, Daniel R. Wagner, Andreas Greiner, Josef Breu und Holger Schmalz, Polymer, 128, 65-70.





Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Mesostructured ZnO/Au nanoparticle composites with enhanced photocatalytic activity

Carina Bojer^{a,1}, Judith Schöbel^{b,1}, Thomas Martin^a, Thomas Lunkenbein^c,
Daniel R. Wagner^a, Andreas Greiner^{b,d}, Josef Breu^{a,d,*}, Holger Schmalz^{b,d,**}

^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^b Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^c Abteilung für Anorganische Chemie, Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft, 14195 Berlin, Germany

^d Bavarian Polymer Institute (BPI), Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2017

Received in revised form

28 July 2017

Accepted 3 September 2017

Available online 6 September 2017

Dedicated to Axel H. E. Müller on the occasion of his 70th birthday.

Keywords:

Mesostructure

Cylindrical polymer brushes

Wastewater treatment

Photocatalyst

Nanowires

ABSTRACT

Ease of catalyst separation from reaction mixtures represents a significant advantage in heterogeneous photocatalytic wastewater treatment. However, the activity of the catalyst strongly depends on its surface-to-volume ratio. Here, we present an approach based on cylindrical polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) polymer brushes as template, which can be simultaneously loaded with zinc oxide (ZnO) and gold (Au) nanoparticles. Pyrolytic template removal of the polymer yields in mesostructured ZnO/Au composites, showing higher efficiencies in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin and levofloxacin (generic antibiotics present in clinical wastewater) as compared to neat mesostructured ZnO. Upscaling of the presented catalyst is straightforward promising high technical relevance.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The removal of pharmaceuticals from clinical wastewater is a burning issue in environmental science. Efficient removal of active drugs, like antibiotics, cytostatics, beta-blockers or antiphlogistics, is required before treatment by standard biological purification techniques in sewage plants [1–5]. For instance, ciprofloxacin, a widely employed antibiotic from the fluoroquinolone group, is problematic due to its gentoxicity [6,7]. Consequently, high stability, low biodegradability and toxicity of these active agents limit the use of mild biological degradation processes and there is a demand for chemical oxidation [8]. Advanced oxidation processes (AOP),

which are based on the formation of highly reactive hydroxyl radicals, provide promising results in the catalytic degradation of organic pollutants. In particular, photocatalytic AOPs are of special interest, as in addition to UV light only a transition metal oxide catalyst, e.g. titanium dioxide (TiO₂) or zinc oxide (ZnO), is needed [9–11]. If solar energy, consisting of UV and visible light, is applied to the catalyst, an enhancement of the activity by doping the transition metal oxide with noble metal nanoparticles (NPs), e.g., gold, platinum or silver, has been observed. This effect is attributed to the localized surface plasmon resonance of the noble metal NPs, which causes an increased absorption of visible light and a charge-transfer to the transition metal oxide [12–15].

With respect to clinical wastewater (typical pH = 8), the catalyst has to fulfil different requirements [16,17]. Most pharmaceuticals are rendered soluble in body fluids by deprotonated carboxylic acid groups. For ciprofloxacin the isoelectric point of the zwitterion is at a pH value of 7.4 [18]. Thus, a catalyst bearing a positive surface charge at a pH of 8 is advantageous, as this will enhance the electrostatic interactions between antibiotic and catalyst. Previous studies showed that in contrast to Degussa P25, a TiO₂ catalyst with

* Corresponding author. Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany.

** Corresponding author. Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany.

E-mail addresses: josefbreu@uni-bayreuth.de (J. Breu), holger.schmalz@uni-bayreuth.de (H. Schmalz).

¹ C.B. and J.S. contributed equally to this work.

its point of zero charge (PZC) at a pH of 6.9, ZnO fulfils this requirement as its PZC is 9.2 [19,20]. Another important criterion for increasing the catalytic activity is the accessible surface area of the catalyst. Using nanomaterials, like nanoparticles, -tubes, or -wires, the active surface can be maximized due to their high surface-to-volume ratio, resulting in an increased performance for example in environmental remediation [4]. However, the reusability of NP catalysts is limited due to the inherently difficult separation of NPs from a fluid reaction media. Applying polymer templates for the controlled assembly of NPs into mesostructured hybrid materials represents a good compromise between preserving a high accessible surface area while allowing for filtration of the catalyst (Scheme 1). In particular, cylindrical polymer brushes (CPBs) proved to be promising template materials, as their composition and functionality can be tailored to meet the demands for an efficient mesostructuring of NPs [21–24]. As shown with different transition metal oxides, like TiO_2 or WO_3 , these supports are able to prevent segregation and, therefore, a loss of surface area [25–27]. Pyrolytic removal of the polymeric template leads to mesostructured one-dimensional aggregates where adjacent NPs become connected via necks during sintering [28,29]. The resulting nonwoven structures provide sufficient mechanical stability to be used in continuous flow cells, while at the same time offering a high accessible surface area [30].

Herein, we report the synthesis of mesostructured ZnO/Au NP composites for the efficient detoxification of hospital wastewater, exemplified on the photocatalytic degradation of ciprofloxacin and levofloxacin. To this end, cationic CPBs, consisting of a cross-linked polybutadiene (PB) core and a quaternized poly(2-vinylpyridine) (P2VP) corona, were used as template for the simultaneous mesostructuring of ZnO and Au NPs. Pyrolytic removal of the polymeric template leads to hierarchically structured nonwovens composed of catalytically active ZnO/Au nanowires (Scheme 1).

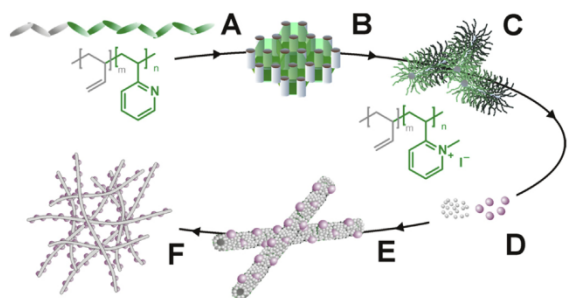
2. Experimental part

2.1. Chemicals

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (Germany) and used as received if not otherwise noted.

2.2. Synthesis of the BV diblock copolymer

The polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (BV) diblock copolymer was synthesized by sequential living anionic



Scheme 1. Self-assembly of a BV diblock copolymer (A) results in a cylindrical bulk morphology with hexagonally packed PB cylinders in a P2VP matrix (B). Crosslinking the PB cylinders and quaternization of the P2VP corona blocks produces cationic CPBs (C). These CPBs are used as templates for the simultaneous loading with ZnO and Au NPs (D). The resulting hybrid (E) is transformed into a mesostructured nonwoven (F) consisting of ZnO/Au nanowires by calcination.

polymerization in THF with *sec*-butyllithium as initiator, as published elsewhere [28]. The molecular weight and the composition of the BV diblock copolymer were determined by a combination of ^1H NMR spectroscopy (Bruker Ultrashield AC300) and MALDI-TOF MS (Bruker Reflex III) and resulted in $\text{B}_{19}\text{V}_{81}^{60}$ (subscripts denote the mass fraction of the corresponding block in wt-% and the superscript gives the overall molecular weight in kg mol^{-1}). The molar mass dispersity of the BV diblock copolymer was determined by THF-SEC to $D_M = 1.02$.

2.3. Formation of the cationic CPB template

Typically, 1 g of a $\text{B}_{19}\text{V}_{81}^{60}$ film with 0.1 g of the photoinitiator Lucirin TPO (BASF) was prepared by solvent-casting from chloroform. The resulting hexagonally ordered film was crosslinked using a UV hand lamp (Hoenle, 2 h per side). The crosslinked $\text{B}_{19}\text{V}_{81}^{60}$ film was dissolved in 200 mL chloroform and 3 mL of an iodomethane solution (99%) was added dropwise for quaternization of the P2VP block. The solvent and the iodomethane solution were allowed to evaporate. The quaternized product (BV_q) was washed with pentane, dissolved in water and freeze-dried.

2.4. Synthesis of the hybrid material and calcination

As an example, for the synthesis of the ZnO/Au₁₂ hybrid material 200 mg of BV_q was dissolved in 200 mL DMSO. To this solution, 6 mL of tetrachloroauric acid trihydrate (Alfa Aesar, 0.1 M in THF) was added. Subsequently, 3 mL of a sodium borohydride solution (1 M in deionized water) was added and the colour changed to deep purple. Immediately, 125 mL of an acetate-stabilized ZnO NP dispersion (6.9 g L^{-1} in ethanol, synthesis reported in Ref. [30]) was added. The reaction mixture was stirred for 10 min. The purple precipitate was isolated by centrifugation (3 min, 7000 rpm) and washed 5 times with ethanol and one time with deionized water and then freeze-dried. The details of all synthesized materials are summarized in Table S1. Heat treatment at 490°C for 5 min in a tube furnace (heating/cooling rate 180 K h^{-1}) under air lead to the removal of the organic CPB template and sintering into an all-inorganic nonwoven composite structure.

2.5. Photocatalytic degradation

Photocatalytic degradation of anionic antibiotics (ciprofloxacin and levofloxacin) was realized in a self-constructed continuous flow reactor (Scheme S1). The synthesized ZnO/Au nanowire photocatalyst (15 mg) was drop coated on a glass microfiber filter (Whatman, 37 mm diameter) and 400 mL of the ciprofloxacin or levofloxacin solution ($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 8 (borate/HCl buffer, Titrisol)) was circulated at a flow rate of 12 L h^{-1} . The degradation with solar spectrum (300 W Xenon lamp, AM1.5 filter, 1000 W m^{-2}) was monitored using UV-Vis spectroscopy (samples taken every 5–15 min). The experiments were done without catalyst as a reference, with Degussa P25, ZnO nanotubes and ZnO/Au nanowire composites with different ZnO/Au ratios. All catalysts were tested at least three times to guarantee reproducible results.

2.6. Instruments

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were done using a STOE Stadi P diffractometer. $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation and a Mythen 1K silicon strip-detector were used. Rietveld analysis was done with TOPAS Academic (fundamental parameters approach for profile fitting). The crystallite sizes were determined using implemented macros (elliptical particles) and the composition was estimated using quantitative Rietveld-refinement.

Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were acquired using a Zeiss 922 Ω EFTEM (Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany), operating at an accelerating voltage of 200 kV. Zero-loss filtered images were taken with a bottom-mounted CCD camera system (Ultrascan 1000, Gatan). The micrographs were processed by the digital imaging processing software Gatan Digital Micrograph 3.9 for GMS 1.4. The samples were prepared by drop-coating of dilute dispersions of the hybrid materials/composites in ethanol ($c = 0.1 \text{ g L}^{-1}$) onto carbon-coated copper grids, followed by blotting with a filter paper.

High resolution TEM and local energy dispersive X-ray (EDX) maps were recorded on a double corrected JEOL ARM-200CF equipped with a high angle silicon drift EDX detector with a solid angle of up to 0.98 steradians.

Scanning electron microscopy (SEM) images and energy dispersive X-ray analysis (EDX) data were obtained with a LEO 1530 FESEM scanning electron microscope equipped with a field emission cathode.

A Quantachrome Autosorb 1 was used to determine the surface area with N_2 at 77 K after degassing the sample at 363 K for 12 h.

UV–Vis absorption spectra were measured with a Varian Cary 300 spectrometer using Hellma precision cells made of Quartz SUPRASIL (type 100-QS, light path 10 mm).

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on a Netzsch TG 209F1 Libra under synthetic air. The samples were heated from 25 to 800 °C at a heating rate of 10 K min⁻¹.

The PZC was determined using a ParticleMetrix StabiSizer PMX 200C. 50 mg catalyst in 10 mL water with a pH of 10.5 (adjusted with 0.01 M NaOH) were titrated with 0.05 M HCl until the streaming potential was zero.

3. Results and discussion

3.1. Formation of cylindrical ZnO/Au hybrids

ZnO/Au hybrids were prepared by employing cationic CPBs as template for the simultaneous loading with Au and ZnO NPs (Scheme 1). The cationic CPBs were obtained from a polybutadiene-block-poly(2-vinylpyridine) (BV) diblock copolymer ($\text{B}_{19}\text{V}_{81}^{\text{C}}$: subscripts denote the mass fraction of the corresponding block in wt-% and the superscript gives the molecular weight in kg mol⁻¹), which forms a bulk morphology with hexagonally arranged PB cylinders embedded in a P2VP matrix (Scheme 1A, B). Subsequent photocrosslinking of the PB cylinders followed by dissolution and quaternization of the P2VP block resulted in the desired CPBs with a positively charged corona (Scheme 1C). The Au NPs were generated *in-situ* by reduction of tetrachloroauric acid trihydrate and as a ZnO source phase pure, acetate-stabilized ZnO NPs with a number-weighted hydrodynamic diameter of $D_h = 3.2 \text{ nm}$ were used (Scheme 1D, E; Table S1). Details on the synthesis and characterization of the used monodisperse ZnO NPs can be found elsewhere [30]. To investigate the effect of the Au content on the photocatalytic degradation of antibiotics (ciprofloxacin and levofloxacin), four different ZnO/Au hybrid materials (8, 12, 15 and 26 wt-% Au with respect to the overall amount of inorganic material in the hybrid) were synthesized. The notation ZnO/Au_x, with x denoting the Au content in wt-%, will be used in the following. The total amount of ZnO and Au immobilized by the cationic CPB template was determined by TGA measurements to 74–79 wt-% (Fig. S1). This is in good agreement with the employed amounts of the CPB template, ZnO NP and Au precursor in the synthesis of the hybrid materials (20 wt-% CPB template).

The TEM micrographs of the obtained hybrids reveal the controlled co-assembly of ZnO and Au NPs under preservation of the cylindrical structure of the cationic CPB template (Fig. 1). The

cylindrical PB core of the CPB template can be clearly identified in the corresponding greyscale analysis for the ZnO/Au₁₂ hybrid, shown in the inset of Fig. 1B.

3.2. Formation of ZnO/Au composite nanowires

ZnO/Au composite nanowires were obtained by pyrolysis of the ZnO/Au hybrid cylinders in air at 490 °C. After template removal, the one-dimensional structure of the CPB template was retained, resulting in the formation of mesostructured ZnO/Au composite nonwovens (Fig. 2A–D). Only for the ZnO/Au₂₆ nonwoven a partial agglomeration of the hybrid cylinders upon calcination can be observed. The composition of the obtained ZnO/Au nanowires was determined by EDX measurements (Table S2) and is in good agreement with the used amount of educts. Elemental analysis (Table S3) and TGA measurements (Fig. S1) confirm the absence of organic material after pyrolysis (less than 0.3%), indicating the complete removal of the organic CPB template. The mesostructured nonwovens show high specific surface areas of 25–48 m² g⁻¹, as determined by nitrogen physisorption (Fig. S2, Table S4). The high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of ZnO/Au₁₂ nanowires (Fig. 2E) confirms the retention of the wire-like mesostructure. In HAADF-STEM the contrast is due to Rutherford scattering, which is almost proportional to Z^2 . Thus, Au (bright) and ZnO (grey) moieties are directly distinguishable and can further be identified by an energy dispersive X-ray (EDX) map of the same particles (Fig. 2E, inset). The HAADF-STEM image reveals a partial wetting of the Au NPs on top of the ZnO nanocrystals, thus, increasing the Au/ZnO perimeter. In addition, the HR-TEM image in Fig. 2F highlights a representative mesostructure of the nanowires, which is composed of randomly oriented, individual ZnO nanocrystals that form intraparticular mesopores. Those intraparticular mesopores may ensure a higher mass transport in the photocatalytic liquid phase detoxification reaction. Moreover, the ZnO nanowires are partially decorated by isolated Au nanoparticles.

In order to get a closer insight into the calcination process and its impact on the Au and ZnO NP sizes, the morphological changes for the ZnO/Au₁₂ and ZnO/Au₂₆ hybrid cylinders upon calcination were studied by PXRD (Fig. 3A and B). The PXRD data show a halo in the range of $2\theta = 20\text{--}30^\circ$, which is characteristic for the amorphous CPB template. The crystalline reflections of the hybrid materials can be assigned to ZnO and Au, respectively. For ZnO/Au₁₂ Rietveld refinement yields average coherent scattering domains of $3.4(2) \times 3.7(2) \text{ nm}$ for ZnO and $3.5(2) \times 4.9(2) \text{ nm}$ for Au, respectively (Fig. S3, Table S5). For ZnO/Au₂₆ domain sizes of $3.5(2) \times 4.4(3) \text{ nm}$ for ZnO and $3.7(6) \times 5.3(4) \text{ nm}$ for Au (Fig. S4 and Table S6) were obtained.

The decrease of the full width at half maxima of PXRD peaks (ZnO/Au₁₂, Fig. 3A; ZnO/Au₂₆, Fig. 3B) indicates Ostwald ripening upon pyrolysis. For ZnO/Au₁₂ Rietveld analysis confirms the growth to a crystallite size of $12.5(4) \times 15.5(4) \text{ nm}$ for ZnO and $17.5(4) \times 24.4(5) \text{ nm}$ for Au, respectively (Fig. S5 and Table S7). A similar trend is observed for ZnO/Au₂₆, showing increased crystallite sizes of $14.5(8) \times 16.9(8) \text{ nm}$ for ZnO and $16.9(3) \times 23.7(5) \text{ nm}$ for Au (Fig. S6 and Table S8). The composition of the calcinated ZnO/Au₁₂ and ZnO/Au₂₆ composites is confirmed by Rietveld analysis and is in good agreement with the educt stoichiometry (12 wt-% Au and 26 wt-% Au, respectively) and EDX measurements (Table S2).

3.3. Photocatalytic degradation of negatively charged antibiotics

The photocatalytic degradation of ciprofloxacin and levofloxacin (isoelectric points (zwitterion): 7.4 and 6.8, respectively) [18], applying the ZnO/Au composite nanowires as catalysts, was studied

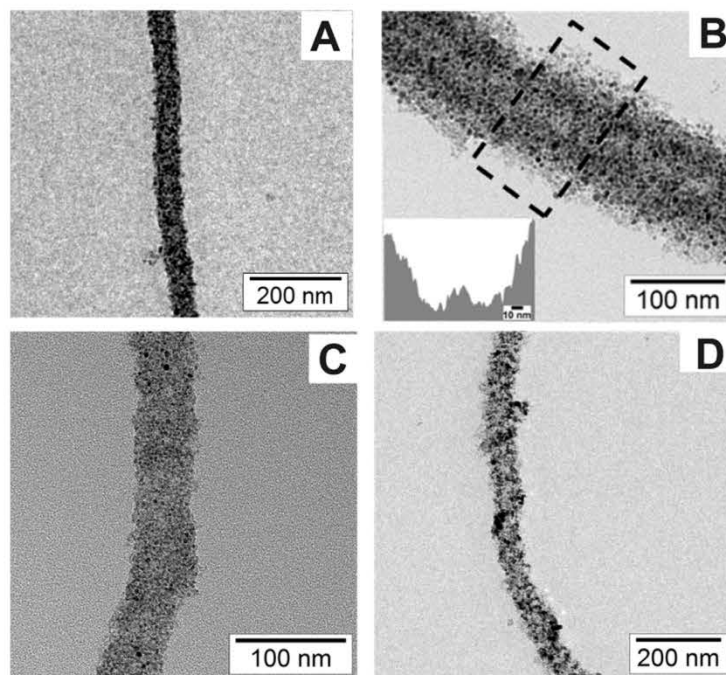


Fig. 1. TEM images of the ZnO/Au_8 (A), ZnO/Au_12 (B; inset in B: greyscale analysis), ZnO/Au_15 (C) and the ZnO/Au_26 hybrid materials (D).

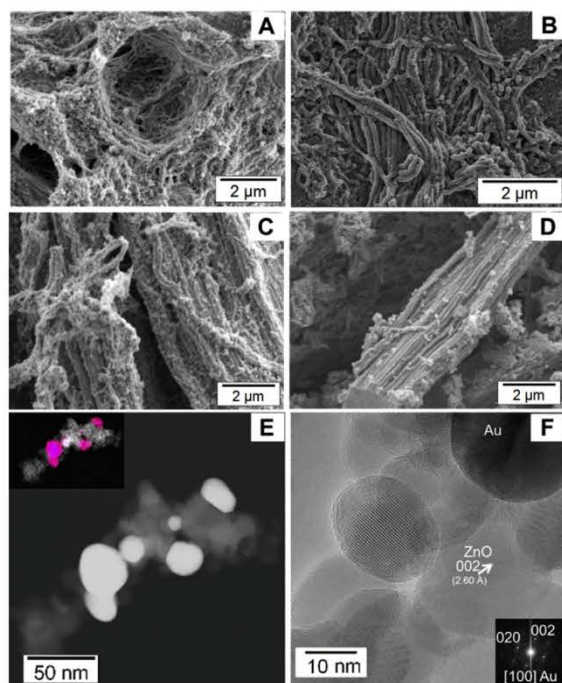


Fig. 2. SEM images of ZnO/Au_8 (A), ZnO/Au_12 (B), ZnO/Au_15 (C) and ZnO/Au_26 nanowires (D). HAADF-STEM image of a ZnO/Au_12 nanowire (E, inset: EDX map of the same nanowire; white – ZnO; red – Au). HR-TEM image of ZnO/Au_12 nanowires (F); the inset denotes the Fast Fourier Transform (FFT) of the region that is labelled with Au.

using a continuous flow reactor. For comparative studies, neat ZnO nanotubes and Degussa P25 (TiO_2 based photocatalyst) were used. In the continuous flow reactor, 3.5 ppm of the catalyst material (with respect to ciprofloxacin or levofloxacin) was placed onto a filter paper to guarantee a homogeneous flow and the photocatalytic degradation of the two antibiotics was monitored at $\text{pH} = 8$ for 120 min applying terrestrial solar spectrum. No significant degradation was observed in the absence of a catalyst (Fig. S7A). The ZnO/Au_12 composite nanowires revealed the highest efficiency in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin with a degradation of 16% in 120 min (Fig. 4A). For composite nanowires with a lower (8 wt-%) as well as higher (15 and 26 wt-%) Au content a significantly lower conversion was observed. Similar results were obtained for the degradation of levofloxacin (Fig. S8A), i.e., the ZnO/Au_12 composite nanowires showed the highest efficiency in photocatalytic degradation within the tested catalysts. The inferior behaviour for higher Au loading can be attributed to electron-hole recombination centres, which limit the synergistic effect of the ZnO/Au composite [31]. The reduced performance of ZnO/Au_15 and ZnO/Au_26 also indicates that thermal effects due to the strong localized surface plasmon resonance absorption of the Au NPs can be neglected, as in this case a higher activity would be expected for composites with higher Au contents. In comparison to previous studies on the degradation of ciprofloxacin with neat ZnO nanotubes [30], the ZnO/Au_12 composite material shows a ca. 40% improved performance, as with the ZnO nanotubes a conversion of only 12% could be achieved under identical reaction conditions (Fig. S7A). A similar effect was observed for the photocatalytic degradation of levofloxacin (Fig. S8A).

The photocatalytic activity of the ZnO/Au_12 nanowires in the degradation of ciprofloxacin is moreover significantly improved with respect to Degussa P25, a commercial TiO_2 based photocatalyst (Fig. S7A). The advantage of ZnO/Au nanowire composites

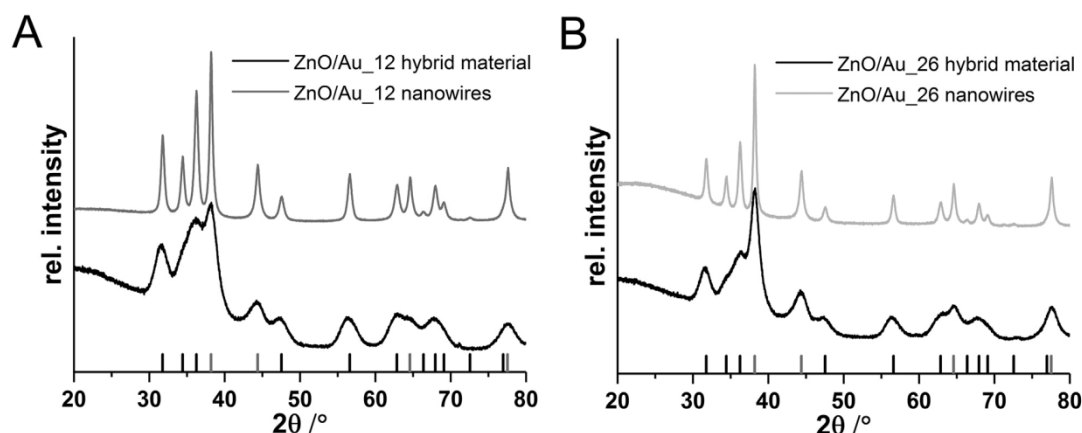


Fig. 3. PXRD patterns of ZnO/Au_12 (A) and ZnO/Au_26 (B) hybrid cylinders and nanowires with the reference cards of ZnO (black ticks PDF-Nr.: 00-036-145) and Au (grey ticks PDF-Nr.: 00-004-0784).

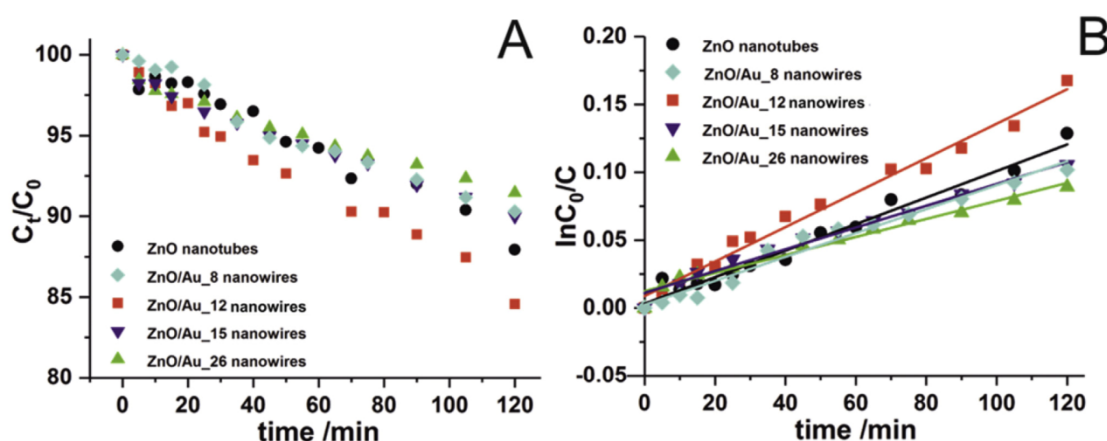


Fig. 4. Time-dependent decrease of ciprofloxacin concentration during irradiation with terrestrial solar spectrum (A) and corresponding first-order kinetics plots (B) for ZnO nanotubes and ZnO/Au composite nanowires.

(PZC: 8.8) over Degussa P25 (PZC: 6.9) [19,20] can be attributed to the opposite surface charge of ZnO based catalysts and ciprofloxacin (isoelectric point (zwitterion): 7.4) [18] at pH = 8 that favours drug adsorption on the catalyst surface. Any influence attributed to differences in the specific surface area of the catalysts can be ruled out, as the ZnO/Au_12 catalyst, showing the highest activity, exhibits the lowest specific surface area ($25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Table S4).

As the photocatalytic degradation of ciprofloxacin using a ZnO or TiO₂ based catalyst already showed, this reaction follows a pseudo first-order kinetics and the apparent rate constants k' can be calculated from the slope of the corresponding first-order kinetics plot (Fig. 4B). The k' value for ZnO/Au_12 nanowires is $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Compared with the k' value of neat ZnO nanotubes ($k' = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) the ZnO/Au_12 catalyst is 1.4 times faster. With reference to previous results, the ciprofloxacin degradation with ZnO/Au_12 nanowires is 3.7 times faster as compared to the standard Degussa P25 (Fig. S7B, Table S9). In case of levofloxacin, a 1.6 times faster degradation was observed for ZnO/Au_12 nanowires (Fig. S8B, Table S10). Consequently, combining the electrostatically favoured adsorption of the antibiotics on the positively

charged ZnO surface with the enhancement of Au NPs in meso-structured ZnO/Au_12 nonwovens has a distinct synergistic effect on the photocatalytic degradation. This results in an increase in degradation rate of about 40% for ciprofloxacin and 60% for levofloxacin, respectively, compared to neat ZnO nanotubes.

4. Conclusion

In this study, we used cationic CPBs as template for meso-structuring two different types of NPs with the aim of taking advantage of synergistic effects for the photocatalytic degradation of antibiotics in wastewater. ZnO and Au NPs were assembled simultaneously in a random fashion on cationic CPBs, resulting in mesostructured, nonwoven-like networks of ZnO/Au nanowires after pyrolytic template removal. The ZnO/Au nanowires with 12 wt-% Au show a significantly enhanced efficiency in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin and levofloxacin with terrestrial solar spectrum, both with respect to neat ZnO nanotubes and Degussa P25 NPs, respectively. This can be ascribed to the improved adsorption of the antibiotics, which are negatively

charged at the slightly basic pH of hospital wastewater, on the positively charged ZnO surface combined with the enhancement due to the localized surface plasmon resonance of the Au NPs. The assembly of different types of NPs allows not only the synthesis of tailor-made catalyst systems for photocatalytic processes, but can also be transferred to other NP combinations with interesting catalytic properties. The nonwoven structure of the catalyst ensures an easy recovery from the fluid reaction medium and, thus, excellent reusability, making this system highly interesting for technical applications.

Acknowledgement

This work was funded by the Collaborative Research Centre (SFB) 840. The authors thank Professor R. Schlögl (Fritz-Haber-Institute, Berlin) for access to HR-TEM. We appreciate the support of the KeyLab for Optical and Electron Microscopy of the Bavarian Polymer Institute (BPI). J.S. acknowledges support by the Graduate School of the University of Bayreuth.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.008>.

References

- [1] N.M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077–5084.
- [2] E. Carraro, S. Bonetta, C. Bertino, E. Lorenzi, S. Bonetta, G. Gilli, Hospital effluents management: chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries, *J. Environ. Manage.* 168 (2016) 185–199.
- [3] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- [4] M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, F. Yinjun, L. Junkang, C.W. Zhou, J. Choi, J. Paek, K. Lee, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, A review on nanomaterials for environmental remediation, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8075–8819.
- [5] A. Alsaiee, B.J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D.E. Helbling, W.R. Dichtel, Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer, *Nature* 529 (2016) 190–194.
- [6] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 751–755.
- [7] J.W. Beaver, B. Hochhut, M.K. Waldor, SOS response promotes horizontal dissemination of antibiotic resistance genes, *Nature* 427 (2004) 72–74.
- [8] A. Cincinelli, T. Martellini, E. Coppini, D. Fibbi, A. Katsoyiannis, Nanotechnologies for removal of pharmaceuticals and personal care products from water and wastewater. A review, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 3333–3347.
- [9] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C* 9 (2008) 1–12.
- [10] N.S. Lewis, Toward cost-effective solar energy use, *Science* 315 (2007) 798–801.
- [11] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res.* 88 (2016) 428–448.
- [12] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13563–13570.
- [13] A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 886–910.
- [14] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6309–6315.
- [15] R.M. Mohamed, D. McKinney, M.W. Kadi, I.A. Mkhali, W. Sigmund, Platinum/zinc oxide nanoparticles: Enhanced photocatalysts degrade malachite green dye under visible light conditions, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9375–9381.
- [16] S. Gartsis, L. Brinker, T. Erbe, K. Kümmerer, R. Willmund, Belastung von Krankenhausabwasser mit gefährlichen Stoffen im Sinne § 7a WHG, *Acta Hydroch. Hydr. 24* (1996) 90–97.
- [17] C. Boillot, C. Bazin, F. Tissot-Guerraz, J. Drognet, M. Perraud, J.C. Cetre, D. Trepo, Y. Perrodin, Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities, *Sci. Total Environ.* 403 (2008) 113–129.
- [18] A. Dalhoff, S. Schubert, A. Vente, Pharmacodynamics of fleroxacin, ciprofloxacin, and levofloxacin in serum and urine against TEM- and SHV-type extended-spectrum- β -lactamase-producing enterobacteriaceae isolates from patients with urinary tract infections, *Antimicrob. Agents Chemother.* 61 (2017) e02446–16.
- [19] M. Kosmulski, Ph-dependent surface charging and points of zero charge II. Update, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 214–224.
- [20] M. Kosmulski, Ph-dependent surface charging and points of zero charge III. Update, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 730–741.
- [21] M. Müllner, A.H.E. Müller, Cylindrical polymer brushes - anisotropic building blocks, unimolecular templates and particulate nanocarriers, *Polymer* 98 (2016) 389–401.
- [22] J. Yuan, Y. Xu, A. Walther, S. Bolisetty, M. Schumacher, H. Schmalz, M. Ballauff, A.H.E. Müller, Water-soluble organo-silica hybrid nanowires, *Nat. Mater.* 7 (2008) 718–722.
- [23] Y. Xu, J. Yuan, B. Fang, M. Drechsler, M. Müllner, S. Bolisetty, M. Ballauff, A.H.E. Müller, Hybrids of magnetic nanoparticles with double-hydrophilic core/shell cylindrical polymer brushes and their alignment in a magnetic field, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 4182–4189.
- [24] S.S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization and properties, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 759–785.
- [25] M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu, A.H.E. Müller, A facile polymer templating route toward high-aspect-ratio crystalline titania nanostructures, *Small* 8 (2012) 2636–2640.
- [26] M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A.H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A.H.E. Müller, Template-directed mild synthesis of anatase hybrid nanotubes within cylindrical core-shell-corona polymer brushes, *Macromolecules* 45 (2012) 6981–6988.
- [27] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 381–387.
- [28] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, Access to ordered porous molybdenum oxycarbide/carbon nanocomposites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12892–12896.
- [29] M. Schieder, C. Bojer, J. vom Stein, S. Koch, T. Martin, H. Schmalz, J. Breu, T. Lunkenbein, Template removal via boudouard equilibrium allows for synthesis of mesostructured molybdenum compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2017). <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201610786>.
- [30] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 561–565.
- [31] L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li, D. Shen, Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 175–181.

Supporting Information

Mesostructured ZnO/Au Nanoparticle Composites with Enhanced Photocatalytic Activity

Carina Bojer,¹⁺ Judith Schöbel,²⁺ Thomas Martin,¹ Thomas Lunkenbein,³ Daniel R. Wagner,¹
Andreas Greiner,^{2,4} Josef Breu,^{1,4*} and Holger Schmalz^{2,4*}

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

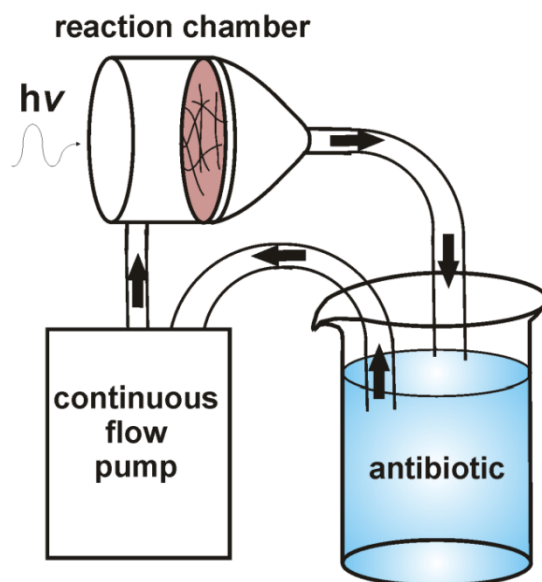
² Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³ Abteilung für Anorganische Chemie, Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft,
14195 Berlin, Germany

⁴ Bavarian Polymer Institute (BPI), Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

* C.B. and J.S. contributed equally to this work.

E-mail addresses: josef.breu@uni-bayreuth.de, holger.schmalz@uni-bayreuth.de



Scheme S1. Schematical setup of the employed self-constructed continuous flow reactor.

Table S1

Used amounts of chemicals for the synthesis of the ZnO/Au hybrid materials.

	ZnO/Au_8	ZnO/Au_12	ZnO/Au_15	ZnO/Au_26
<i>HAuCl₄</i> (0.1 M in THF) / mL	5.4	6	6.2	6
<i>NaBH₄</i> (1 M in H ₂ O) / mL	2.7	3	3.1	3
ZnO NP (ethanol) / mL	122 (6.5 g L ⁻¹)	125 (6.9 g L ⁻¹)	126 (5.5 g L ⁻¹)	91 (3.8 g L ⁻¹)
ZnO/Au (w/w)	92/8	88/12	85/15	74/26

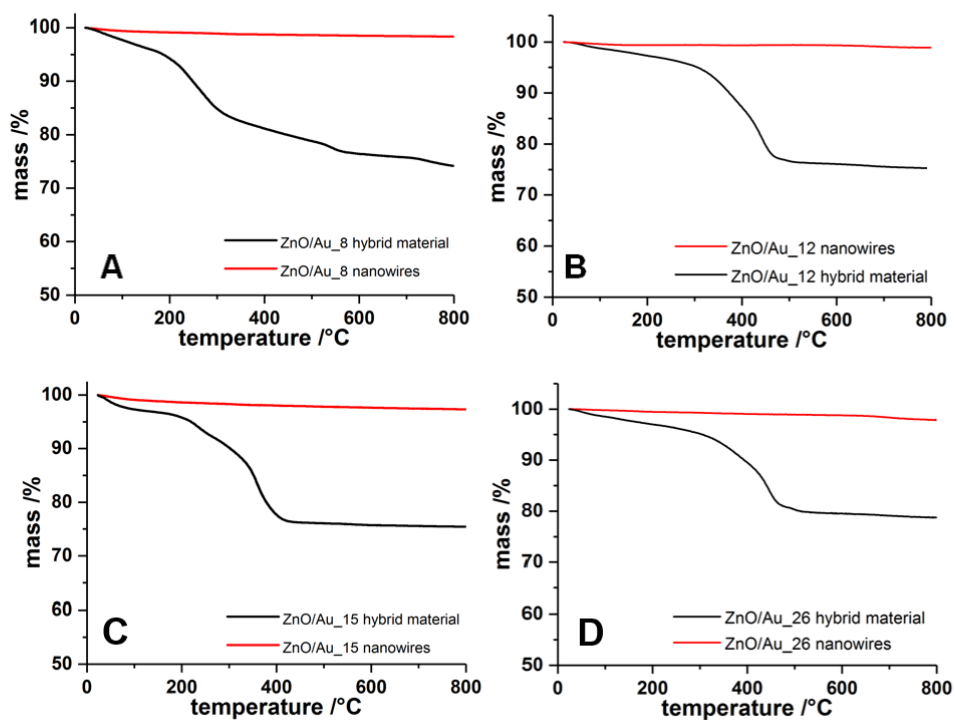


Fig. S1. TGA measurements (synthetic air, heating rate 10 Kmin⁻¹) of the ZnO/Au hybrid materials and nanowires.

Table S2

Composition of ZnO/Au composites determined by EDX and Rietveld measurements in comparison to the theoretical compositions.

	ZnO/Au_8 nanowires	ZnO/Au_12 nanowires	ZnO/Au_15 nanowires	ZnO/Au_26 nanowires
ZnO/Au (w/w) (EDX)	92:8	89:11	86:14	79:21
ZnO/Au (w/w) (Rietveld)	-	87:13	-	73:27
ZnO/Au (w/w) (used amount)	92:8	88:12	85:15	74:26

Table S3

Elemental analysis for the ZnO/Au_12 and ZnO/Au_26 hybrid materials and ZnO/Au_12 and ZnO/Au_26 nanowires, respectively.

	C content /wt%	H content /wt%	N content /wt%
ZnO/Au_12 hybrid material	16.8	2.6	2.1
ZnO/Au_12 nanowires	0.1	0.3	0.3
ZnO/Au_26 hybrid material	11.6	1.9	1.7
ZnO/Au_26 nanowires	0.2	0.2	0.2

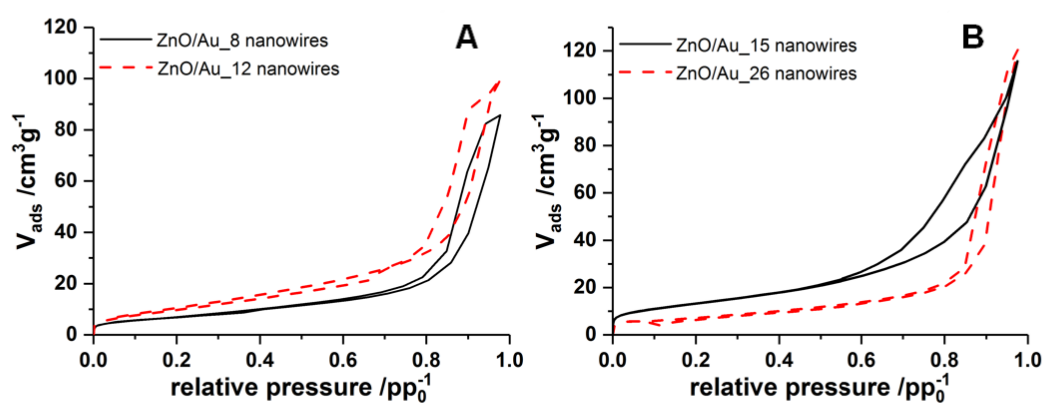


Fig. S2. Nitrogen physisorption isotherms of ZnO/Au_8, ZnO/Au_12 (A) and ZnO/Au_15 ZnO/Au_26 nanowires (B).

Table S4

BET surface areas of the catalysts employed in photocatalytic degradation.

	<i>Degussa P25</i>	<i>ZnO nanotubes</i>	<i>ZnO/Au_8 nanowires</i>	<i>ZnO/Au_12 nanowires</i>	<i>ZnO/Au_15 nanowires</i>	<i>ZnO/Au_26 nanowires</i>
<i>Specific surface area / m²g⁻¹</i>	56	44	39	25	48	30

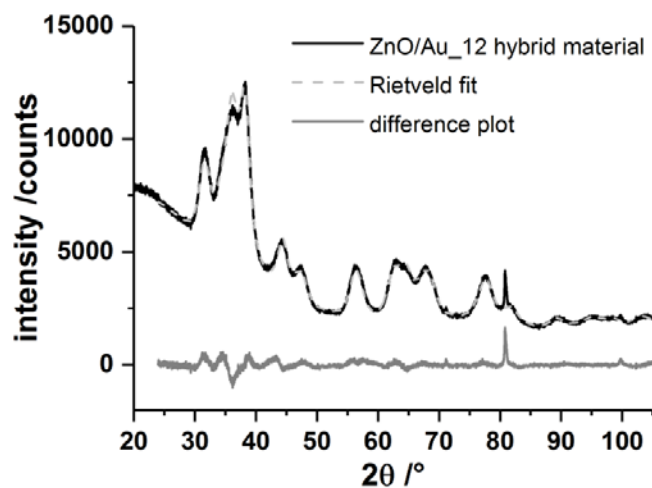


Fig. S3. XRD data of the ZnO/Au₁₂ hybrid material, calculated Rietveld refinement and difference plot.

Table S5

Refinement parameters for the ZnO/Au₁₂ hybrid material.

Space group ZnO	P6 ₃ mc	Space group Au	Fm3m
R(wp)	3.65	R(wp)	3.65
R(p)	2.47	R(p)	2.47
R(Bragg) ZnO	1.42	R(Bragg) Au	0.442
Cell constants [Å] ZnO:		Cell constants [Å] Au:	
a	3.254(3)	a	4.070(3)
b	3.254(3)	b	4.070(3)
c	5.218(4)	c	4.070(3)
Crystallite size (nm) ZnO	3.4(2) x 3.7(2)	Crystallite size (nm) Au	3.5(2) x 4.9(2)
Amount (%) ZnO	78.9(4)	Amount (%) Au	21.1(4)

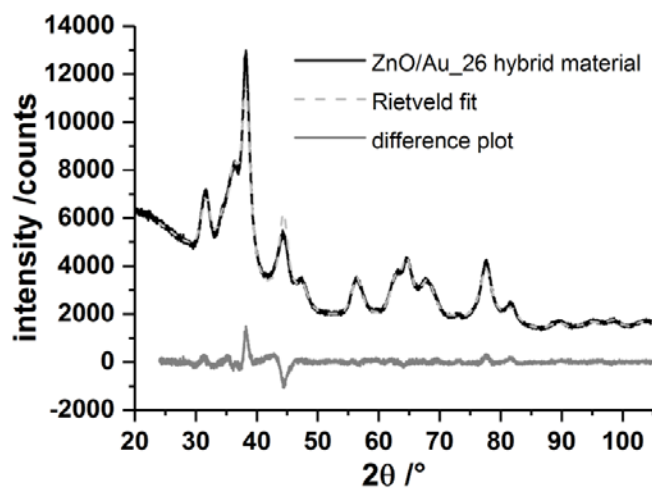


Fig. S4. XRD data of the ZnO/Au₂₆ hybrid material, calculated Rietveld refinement and difference plot.

Table S6

Refinement parameters for the ZnO/Au₂₆ hybrid material.

Space group ZnO	P6 ₃ mc	Space group Au	Fm3m
R(wp)	3.846	R(wp)	3.846
R(p)	2.610	R(p)	2.610
R(Bragg) ZnO	0.157	R(Bragg) Au	0.157
Cell constants [Å] ZnO:		Cell constants [Å] Au:	
a	3.258(2)	a	4.076(3)
b	3.258(2)	b	4.076(3)
c	5.210(0)	c	4.076(3)
Crystallite size (nm) ZnO	3.5(2) x 4.4(3)	Crystallite size (nm) Au	3.7(6) x 5.3(4)
Amount (%) ZnO	71.4(4)	Amount (%) Au	28.6(4)

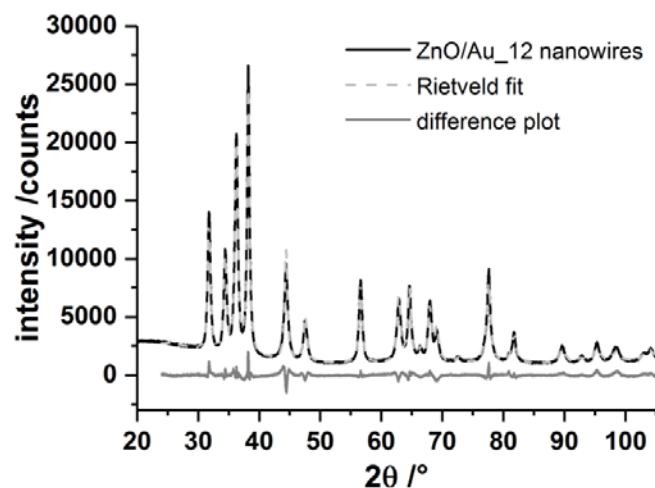


Fig. S5. XRD data of the ZnO/Au₁₂ nanowires, calculated Rietveld refinement and difference plot.

Table S7
Refinement parameters for ZnO/Au₁₂ nanowires.

Space group ZnO	P6 ₃ mc	Space group Au	Fm3m
R(wp)	5.10	R(wp)	5.10
R(p)	3.80	R(p)	3.80
R(Bragg) ZnO	1.28	R(Bragg) Au	0.564
Cell constants [Å] ZnO:		Cell constants [Å] Au:	
a	3.247(5)	a	4.074(5)
b	3.247(5)	b	4.074(5)
c	5.203(2)	c	4.074(5)
Crystallite size (nm)	12.5(4) x 15.5(4)	Crystallite size (nm)	17.5(4) x 24.4(5)
ZnO		Au	
Amount (%) ZnO	87.2(1)	Amount (%) Au	12.8(1)

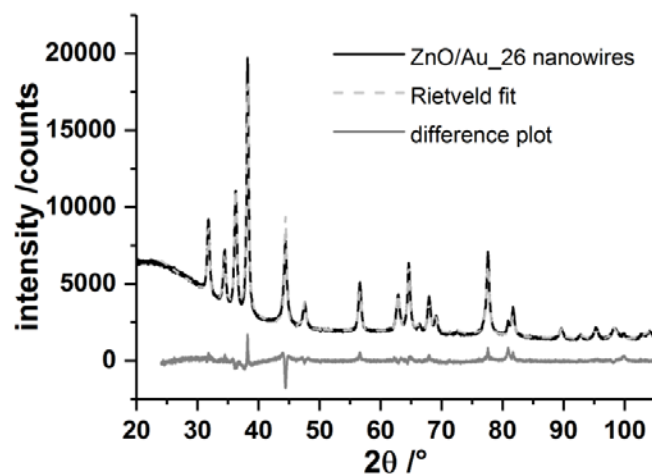


Fig. S6. XRD data of the ZnO/Au₂₆ nanowires, calculated Rietveld refinement and difference plot.

Table S8

Refinement parameters for the ZnO/Au₂₆ nanowires.

Space group ZnO	P6 ₃ mc	Space group Au	Fm3m
R(wp)	4.689	R(wp)	4.689
R(p)	3.276	R(p)	3.276
R(Bragg) ZnO	2.358	R(Bragg) Au	2.563
Cell constants [Å] ZnO:		Cell constants [Å] Au:	
a	3.250(4)	a	4.078(6)
b	3.250(4)	b	4.078(6)
c	5.207(4)	c	4.078(6)
Crystallite size (nm)	14.5(8) x 16.9(8)	Crystallite size (nm)	16.9(3) x 23.7(5)
ZnO		Au	
Amount (%) ZnO	72.9(3)	Amount (%) Au	27.1(3)

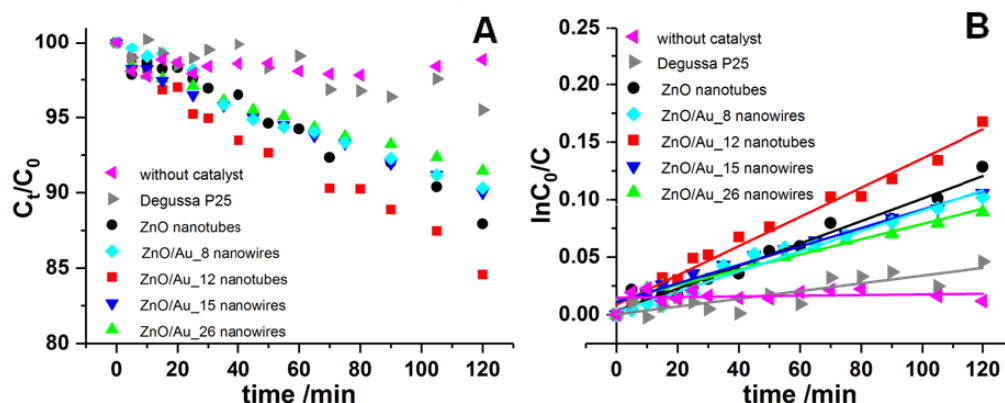


Fig. S7. Time-dependent decrease of ciprofloxacin during irradiation with terrestrial solar spectrum (A) and corresponding first-order kinetics plots (B) in the absence of a catalyst and employing Degussa P25, ZnO nanotubes, and ZnO/Au nanowires as catalysts.[1]

Table S9

k' values for the different catalysts employed in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin.

	without catalyst	Degussa P25	ZnO nanotubes	ZnO/Au_8 nanowires	ZnO/Au_12 nanowires	ZnO/Au_15 nanowires	ZnO/Au_26 nanowires
k'/min^{-1}	2.9×10^{-5}	3.5×10^{-4}	9.6×10^{-4}	8.8×10^{-4}	1.3×10^{-3}	8.0×10^{-4}	6.6×10^{-4}

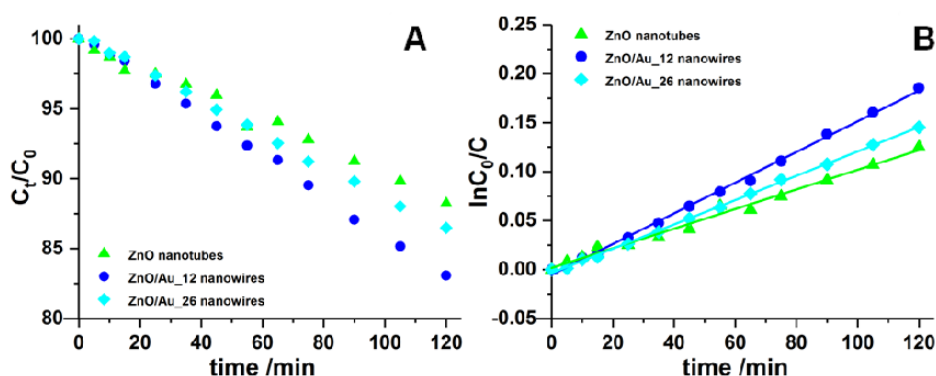


Fig. S8. Time-dependent decrease of levofloxacin during irradiation with terrestrial solar spectrum (A) and corresponding first-order kinetics plots (B) employing ZnO nanotubes, ZnO/Au_12 and ZnO/Au_26 nanowires as catalysts.

Table S10

k' values for the different catalysts employed in the photocatalytic degradation of levofloxacin.

	<i>ZnO</i> <i>nanotubes</i>	<i>ZnO/Au_12</i> <i>nanowires</i>	<i>ZnO/Au_26</i> <i>nanowires</i>
<i>k'</i> / min ⁻¹	1*10 ⁻³	1.6*10 ⁻³	1.2*10 ⁻³

References

- [1] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, Clinical Wastewater Treatment: Photochemical Removal of an Anionic Antibiotic (Ciprofloxacin) by Mesostructured High Aspect Ratio ZnO Nanotubes, Appl. Catal. B Environ. 204 (2017) 561–565.

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs 1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

.....

Ort,

Datum,

Unterschrift

